Über 2-Phenyl-indoxazen und seine Abkömmlinge

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT
DER JOHANN WOLFGANG GOETHE-UNIVERSITÄT
ZU FRANKFURT AM MAIN

vorgelegt von

Wilhelm Scriba
aus Frankfurt a. M.

1936

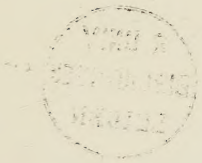
Dissertations-Druckerei F. W. Kalbfleisch in Gelnhausen.

Referent: Professor Dr. W. Borsche.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Mai 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Meinen lieben Eltern.



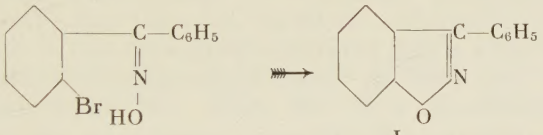
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552326_0068

Über 2-Phenyl-indoxazen und seine Abkömmlinge.

Theoretischer Teil.

V. Meyer und Mitarbeiter[1]) machten als Erste die Beobachtung, daß bei der Umsetzung von 2-Brom-benzophenon mit alkalischer Hydroxylaminlösung in der Wärme kein Oxim als Endprodukt entsteht, sondern daß aus diesem durch die Einwirkung des Alkalis Bromwasserstoff unter Ringschluß abgespalten und so ein neuer Heterocyklus, das 2-Phenyl-indoxazen (I), gebildet wird. Zu demselben Stoff gelangten sie durch Behandlung des in saurer Lösung dargestellten 2-Brom-, 2-Chlor-, 2-Jod- und 2-Nitro-benzophenonoxims mit Alkali.



I

Ferner fand V. Meyer, daß dieser Ringschluß bei dem den o-Halogen-benzophenonoximen analogen 2-Brom-acetophenonoxim und dem 2-Brom-benzaldoxim[1]) nicht zu erreichen war, daß er aber bei 2-Brom-[1]) und 2-Nitrophenylglyoximsäure[2]) eintrat. (Dies wurde allerdings nur aus den weiteren Umwandlungsprodukten des in 2-Stellung nicht substituierten, gegen Alkali unbeständigen Indoxazens geschlossen.)

Er folgerte daraus, daß der Ringschluß an die Anwesenheit negativer Gruppen (Phenyl, Carboxyl) am Oxim-Kohlenstoffatom gebunden sei, d. h., daß durch derartige negative Gruppen die starke Auflockerung der kerngebundenen Substituenten, (Halogen, Nitro) die die Voraussetzung für den Ringschluß bildet, erfolgt.

---

[1]) B. *25*, 1498, 3291 (1892)
[2]) B. *26*, 1250 (1893)

Nach der V. Meyer'schen Theorie ist jedoch die Tatsache unverständlich, daß weder die syn- noch die anti-Form des 2-Oxy-benzophenonoxims[3]) durch Dehydratisierung in 2-Phenyl-indoxazen übergeführt werden kann. Erst wenn die Oxy-Gruppe durch o- und p-ständige Nitro-Gruppen gelockert ist, wie beim 2-Oxy-3,5-dinitro-benzophenonoxim[4]), oder die OH-Gruppe sich in einem Zustand befindet, wie er beim Diazotieren und Verkochen von syn-2-Amino-benzophenonoxim[5]) resultiert, erfolgt Ringschluß. Es erscheint somit zweifelhaft, ob zwischen der negativen Natur der Gruppe, die an dem die Oximido-Gruppe tragenden Kohlenstoffatom sitzt, und der Auflockerung eines o-ständigen, kerngebundenen Substituenten Zusammenhänge bestehen.

Auch die Möglichkeit, daß die C=N Doppelbindung der Oximgruppe eine Schwächung der festen Kernbindung der Substituenten bewirken könnte, kommt nach einer Untersuchung von Borsche und Bock[6]) nicht in Betracht.

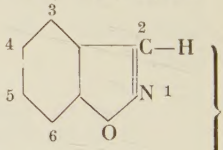
Es ist vielmehr wahrscheinlich, daß der am Oxim-Kohlenstoffatom sitzende Substituent durch seine räumliche Konfiguration mit der Oximgruppe zusammenwirkend einen Einfluß auf den kerngebundenen Substituenten dahingehend ausübt, daß dieser aus der räumlichen Stellung, die sonst seine feste Verkettung mit dem Kern ergibt, herausgedrängt wird und so eine Lockerung eintritt. Sie wird bei einem o-ständigen Substituenten von großem Atomvolumen z. B. Jod stark, bei einem solchen von kleiner Raumerfüllung z. B. OH nur schwach sein, oder überhaupt nicht erfolgen.

Darstellung der 2-Aryl-indoxazene[7]):

2-Phenyl-indoxazen (I) kann aus 2-Chlor-[8]), 2-Brom-[9]), 2-Jod-[10]), 2-Nitro-benzophenonoxim und syn-2-Amino-benzophenonoxim erhalten werden. Indessen gelangt man von

---

[3]) Kohler u. Bruce, Am. Soc. *53*, 1569 (1931)
[4]) Meisenheimer u. Mitarbeiter, A. 446, 205 (1926)
[5]) F. v. Meyenburg, B. *26*, 1658 (1893)
[6]) s. W. Bock, Diss. Göttingen 1921
[7]) Bezifferung des Indoxazens nach M. M. Richter, Kohlenstoff-lexikon
[8]) Kohler u. Bruce, Am. Soc. *53*, 646 (1931)
[9]) DRP. 65826, Frdl. *3*, 994
[10]) Wachter, B. *26*, 1744 (1893)



2-Chlor- und 2-Brom-benzophenon aus erst nach 2—3tägigem Kochen mit alkalischer Hydroxylaminlösung zum Ziel; für 2-Jod-benzophenon liegt nur eine kurze Angabe vor, daß aus dem Keton direkt 2-Phenyl-indoxazen erhalten werden könne.

Da nach den Beobachtungen von V. Meyer[1]) und Wachter[10]) der Ringschluß bei 2-Jod-benzophenonoxim mit großer Leichtigkeit erfolgt, so war zu erwarten, daß der Umsatz von 2-Jod-benzophenon mit alkalischer Hydroxylaminlösung schnell und mit guter Ausbeute 2-Phenyl-indoxazen ergeben würde. Diese Erwartung hat sich bestätigt. Nach 7stündigem Kochen mit stark alkalischer Hydroxylaminlösung hatte sich das gesamte Keton zu Oxim umgesetzt. Von diesem waren 72% in Indoxazen übergegangen, während der Rest unverändert geblieben war.

Der Vorteil dieses Verfahrens ist, daß man schon nach 7 Stunden die Ausbeute an Indoxazen erhält, die man bei Anwendung von 2-Chlor- und 2-Brom-benzophenon erst nach 2—3tägiger Reaktionsdauer erzielt. Er wird jedoch ausgeglichen durch den verhältnismäßig hohen Preis der Jod-Verbindung. Ich habe deshalb untersucht, ob man nicht auch aus 2-Brom-benzophenon bei kürzerer Kochdauer zu einer befriedigenden Ausbeute an 2-Phenyl-indoxazen gelangen kann. Das gelingt in der Tat. Unter geeigneten Bedingungen können schon bei 12stündiger Umsetzungsdauer 60% Ausbeute an Indoxazen erzielt werden.

Es war in diesem Zusammenhang zu untersuchen, ob 2-Brom-benzophenonoxim in einer syn- und einer anti-Form existiert. Von diesen würde die anti-Form nur schwer Indoxazen liefern. Das würde erklären, weshalb bei der Darstellung des 2-Phenyl-indoxazens aus Brombenzophenon 100% Ausbeute nicht zu erreichen sind.

2-Brom-benzophenonoxim ist bis jetzt nur in einer Form vom Schmelzpunkt 132—133° bekannt, die nach V. Meyer[1]) und Meisenheimer[11]) zu 2-Phenyl-indoxazen umgesetzt werden kann. Sie wird deshalb und wegen ihres Verhaltens bei der Beckmann'schen Umlagerung als die syn-Form angesprochen. Dieses Oxim wird jedoch in salzsaurer Lösung im Rohr bei 130° hergestellt. Es schien mir nicht ausgeschlossen, daß die anti-Form nur in alkalischem Medium beständig ist. Ich habe deshalb die Darstellung des Oxims auch in alkalischer Lösung versucht.

---

11) B. 57, 290, 295, (1924)

V. Meyer[1]) will zwar aus 2-Brom-benzophenon und alkalischer Hydroxylaminlösung bei Zimmertemperatur ein Oxim vom Schmelzpunkt 132° ohne die Spur eines Isomeren erhalten haben; ich kann aber diese Angabe nicht bestätigen, denn ich erhielt nach mehrtägigem Stehenlassen des Ketons mit alkalischer Hydroxylaminlösung immer nur Ausgangsmaterial zurück. Beim 5½stündigem Erwärmen von 2-Brom-benzophenon mit schwach alkalischer Hydroxylaminlösung auf dem Wasserbad gingen jedoch 76% des Ketons in das bekannte Oxim vom Schmelzpunkt 132° über, während 9,8% sich über das Oxim in Indoxazen umsetzten. Ein isomeres Oxim konnte nicht festgestellt werden.

Demnach ist die V. Meyer'sche Angabe[1]), daß Erwärmen von 2-Brom-benzophenon mit alkalischer Hydroxylaminlösung zu vermeiden sei, da hierbei das Oxim zum größten Teil in 2-Phenyl-indoxazen übergehe, dahingehend einzuschränken, daß nur in schwach alkalischem Medium erwärmt werden darf, wenn man als Hauptprodukt Oxim erhalten will. Ferner ist es jetzt möglich, 2-Brom-benzophenonoxim in größerer Menge im offenen Gefäß darzustellen.

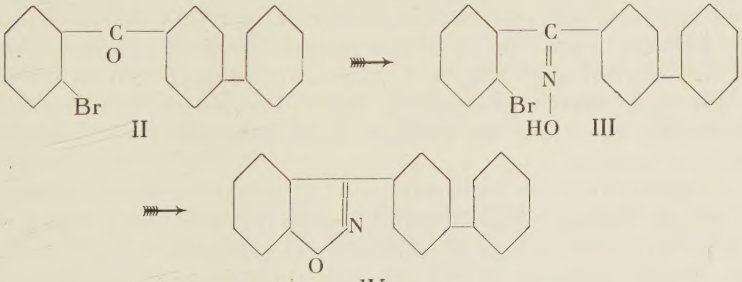
Ich habe noch auf einem anderen Wege versucht, das anti-2-Brom-benzophenonoxim zu erhalten: Eine größere Menge 2-Brom-benzophenon wurde, wie oben beschrieben, oximiert und das Rohprodukt dreimal je 6—7 Stunden mit stark alkalischer Methanollösung gekocht. Hierbei hätte schließlich alles syn-Oxim in Indoxazen übergehen und das anti-Oxim unverändert zurückbleiben müssen. Nach dem zweiten Kochen wurde auch ein dickflüssiges Oel erhalten, das beim weiteren Umsatz mit alkoholischer Kalilauge nur noch eine verschwindend geringe Menge 2-Phenyl-indoxazen lieferte, in der Hauptsache aber unverändert zurückgewonnen wurde. Aus dem Oel konnte ich neben einem Harz, aus dem auch bei langem Stehen mit etwas Methanol keine Kristalle zu erhalten waren, eine kleine Menge Substanz vom Schmelzpunkt 142—143° isolieren. Sie war jedoch nicht das gesuchte anti-Oxim, sondern nach Zusammensetzung, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt Benzophenonoxim. Sein Auftreten ist wohl folgendermaßen zu erklären: Bei der Herstellung der 2-Brom-benzoesäure aus Anthranilsäure nach Sandmeyer war auch eine kleine Menge Benzoesäure entstanden, weil zum Austausch der Diazogruppe gegen Halogen eine Suspension von CuBr und Kupfer, wie man sie bei der Reduktion von $CuBr_2$ mit Kupferspänen erhält, Verwendung fand. Das Produkt der Sandmeyer-Reaktion wurde ohne Isolierung des Säurechlorids zu 2-Brom-benzophenon verarbeitet. Da die Siedepunkte von 2-Brom-

benzophenon und Benzophenon nicht allzuweit auseinander liegen, war es möglich, daß bei der Destillation des Reaktionsproduktes das nebenbei entstandene Benzophenon dem 2-Brom-benzophenon beigemengt blieb und die folgende Reaktionsreihe mitmachte (Oximierung und mehrmaliges Kochen des Oxims mit Alkali), bis sein Oxim schließlich als nicht in 2-Phenyl-indoxazen umzusetzende Substanz erhalten wurde.

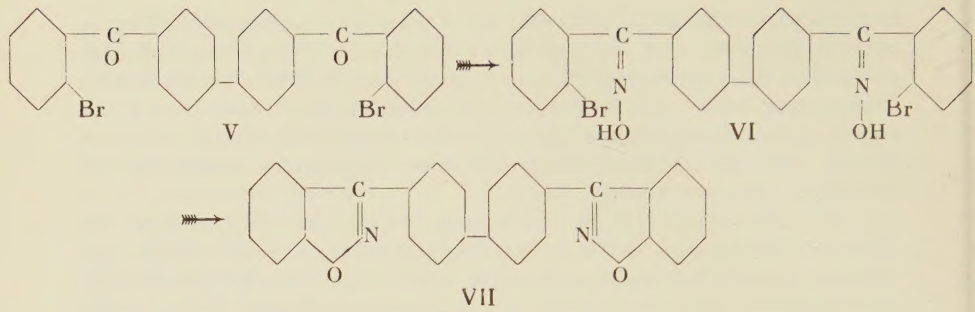
V. Meyer[12]) hatte gefunden, daß der Ringschluß zu 2-Phenyl-indoxazen bei 2-Jod-benzophenonoxim sehr leicht, bei 2-Brom-benzophenonoxim weniger leicht und bei 2-Chlor-benzophenonoxim schwer eintritt. In Fortsetzung dieser Reihe sollte 2-Fluor-benzophenonoxim überhaupt nicht mehr oder nur sehr schwer in 2-Phenyl-indoxazen übergehen. Ich fand jedoch, daß unter den gleichen Bedingungen, unter denen sich 2-Brom-benzophenonoxim zu etwa 64% in Indoxazen umsetzt, 2-Fluor-benzophenonoxim[13]) überraschenderweise zu 87% in Indoxazen übergeführt wird. Offenbar fällt das Fluor-benzophenonoxim ebenso aus der Reihe der anderen Oxime heraus, wie das Fluor in der Reihe der Halogene und viele Fluor-Verbindungen in Bezug auf die entsprechenden anderen Halogenverbindungen eine Sonderstellung einnehmen.

Um die von V. Meyer[12]) aufgestellte Behauptung, daß man ganz allgemein aus in o-Stellung geeignet substituierten Benzophenonoximen 2-Phenyl-indoxazene erhalten könne, an einigen weiteren Beispielen auf ihre Richtigkeit zu prüfen, habe ich untersucht, ob

1. das Oxim des 4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyls (III) und
2. das Dioxim des 4,4'-Di-(2-brom-benzoyl)-biphenyls (VI) zum Ringschluß befähigt ist.



[12]) B. *25*, 3291 (1892)
[13]) Bergmann u. Bondi, B. 64, 1474 (1931)



1) 4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyl (II) wurde durch Friedel-Crafts'sche Reaktion aus 2-Brom-benzoylchlorid und einem Ueberschuß von Biphenyl erhalten.

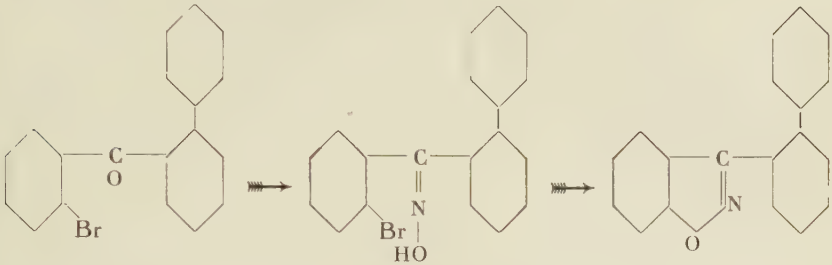
Die Oximierung des Ketons mit alkalischer Hydroxylaminlösung im offenen Gefäß hat sich als unzweckmäßig erwiesen. Das Rohprodukt war nicht einheitlich; das Oxim (III) konnte erst nach häufigem, verlustreichem Umkristallisieren rein erhalten werden.

Vorteilhafter ist die Oximierung im Rohr mit salzsaurem Hydroxylamin in Methanollösung. Die Ausbeute an reinem Oxim beträgt jedoch auch hier nur 43% d. Th. Der schlechte Umsatz ist wohl auf die Inhomogenität des Reaktionsgemisches zurückzuführen, denn das Keton löst sich in Methanol nur schwer. Die Oximierung in Pyridin, die sich später für die Oximierung des 4,4'-Di-(2-brom-benzoyl)-biphenyls bewährte, dürfte zu besseren Ergebnissen führen, da alle Reaktionsteilnehmer in Pyridin gut löslich sind.

Beim Versuch, das Oxim in 4-(Indoxazyl-2)-biphenyl (IV) umzuwandeln, erhielt ich nach 6stündigem Erhitzen des Oxims mit stark alkalischer Methanollösung im offenen Gefäß ein Gemisch von unverändertem Oxim und Indoxazen, aus dem letzteres auch durch mehrmaliges Umkristallisieren nicht rein zu isolieren war. Dagegen ergab ein Versuch, den Ringschluß mit Alkali im Rohr zu bewirken, 75% Ausbeute an Indoxazen. Das Rohprodukt brauchte zur völligen Reinigung nur 1mal umkristallisiert zu werden.

Durch längeres Erhitzen von 4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyl (II) mit methanolisch-alkalischer Hydroxylaminlösung kann man direkt zum 4-(Indoxazyl-2)-biphenyl (IV) gelangen. Nach 22stündiger Reaktionsdauer erhielt ich das Indoxazen im Gemisch mit dem Oxim des 4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyls (III) und einer kleinen Menge eines Stoffes von gleicher Zusammensetzung wie 4-(Indoxazyl-2)-biphenyl. Bei letzterem wird es sich wohl um

2-(Indoxazyl-2)-biphenyl (X) handeln; das ihm entsprechende Oxim des 2-(2-Brom-benzoyl)-biphenyls (IX) konnte ich aus dem Reaktionsgemisch nicht isolieren[14]).



VIII IX X

Die Entstehung des isomeren Indoxazens (X) möchte ich folgendermaßen erklären: Bei dem Umsatz von 2-Brom-benzoylchlorid mit Biphenyl war neben 4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyl (II) auch eine kleine Menge 2-(2-Brom-benzoyl)-biphenyl (VIII) entstanden. Die beiden Ketone unterscheiden sich in ihren physikalischen Eigenschaften wie Siedepunkt, Löslichkeit und Schmelzpunkt nur wenig, sodaß sie durch Destillation des Rohproduktes und Umkristallisieren des Destillats nicht zu trennen sind und eine Trennung erst bei den beiden aus ihnen entstehenden Indoxazenen zu erreichen ist.

2) 4,4'-Di-(2-brom-benzoyl)-biphenyl (V) wurde dargestellt durch Einwirkung eines Ueberschusses von 2-Brom-benzoylchlorid auf Biphenyl bei Gegenwart vono Aluminiumchlorid.

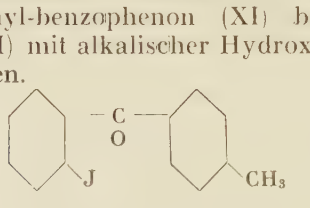
Bei dem Versuch, das Keton im Rohr mit salzsaurem Hydroxylamin in Methanollösung zu oximieren, wurde das Ausgangsmaterial zurückerhalten. Es war anzunehmen, daß der Umsatz an der geringen Löslichkeit des Ketons in Methanol scheiterte. Tatsächlich erfolgte er glatt in Pyridin, in dem alle Reaktionsteilnehmer gut löslich sind.

---

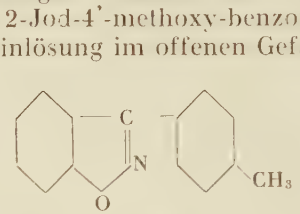
[14]) Das auf diesem Weg gewonnene 4-(Indoxazyl-2)-biphenyl hatte den Schmelzpunkt 118° und kristallisierte in Blättchen, dasjenige, das aus dem reinen Oxim des 4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyls im Rohr dargestellt war, schmolz bei 120° und kristallisierte in langen, derben Nadeln. Irgendeine Verunreinigung, wie sie ja dem, aus einem Gemisch gewonnenen Stoff vom Schmelzpunkt 118° leicht anhaften kann, wird die Ursache für seine andersartige Kristallform und den etwas niedrigeren Schmelzpunkt sein.

Bei der Behandlung des Dioxims (VI) mit Alkali im Rohr entstand in guter Ausbeute 4,4'-Di-(indoxazyl-2)-biphenyl (VII).

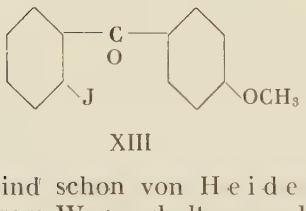
Zwei weitere, bereits bekannte 2-Phenyl-indoxazene, nämlich 2-(4-Methyl-phenyl)-indoxazen (XII) und 2-(4-Methoxy-phenyl)-indoxazen (XIV) konnte ich in einfacher Weise durch 7—8stündiges Erhitzen von 2-Jod-4'-methyl-benzophenon (XI) bezw. 2-Jod-4'-methoxy-benzophenon (XIII) mit alkalischer Hydroxylaminlösung im offenen Gefäß darstellen.



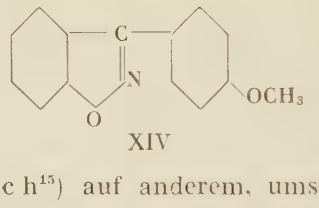
XI



XII



XIII

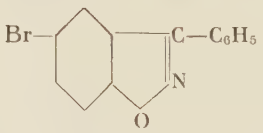


XIV

Sie sind schon von Heidenreich[15]) auf anderem, umständlicherem Wege erhalten worden.

Um das Verhalten des 2-Phenyl-indoxazens bei der Substitution kennen zu lernen, habe ich einige Bromierungs- und Nitrierungsversuche mit ihm unternommen.

Ein einheitliches Monobromderivat erhielt ich durch $2^1/_2$tägiges Stehenlassen des 2-Phenyl-indoxazens mit einem Überschuß von Brom (2 oder 5 Mol) in Eisessiglösung bei Zimmertemperatur. Da dieser Stoff mit 2-(4-Brom-phenyl)-indoxazen[15]) nicht identisch ist, darf mit einiger Sicherheit angenommen werden, daß in ihm 2-Phenyl-4-brom-indoxazen (XV) vorliegt.



XV

Bei der Nitrierung unter milden Bedingungen war kein einheitliches Nitroderivat zu erhalten. Ich ließ 1.) 1 Mol KNO_3,

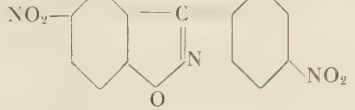
---

[15]) B. *27*, 1452 (1894).

2.) 2 Mol KNO_3 und 3.) 3 Mol KNO_3 auf je 1 Mol 2-Phenyl-indoxazen in Schwefelsäurelösung bei Zimmertemperatur einwirken. Im 1. Falle entstand ein Gemisch von Mono- und Dinitroderivat, das durch fraktionierte Kristallisation nicht zu trennen war, im 2. Falle ein Gemisch isomerer Dinitroverbindungen, die ebenfalls durch Umkristallisieren nicht rein erhalten werden konnten, und im 3. Falle wieder ein Gemisch von Dinitroverbindungen.

V. Meyer[12]) ist bei der Nitrierung des 2-Phenyl-indoxazens mit rauchender Salpetersäure zu einem einheitlichen Dinitroprodukt gelangt, allerdings erst nach häufigem Umkristallisieren des Rohproduktes, da offenbar auch hier andere Nitrokörper mitentstanden waren. Dieses Dinitro-2-phenyl-indoxazen konnte er aber nicht zu einer wohlcharakterisierten Base reduzieren. Ich habe die Reduktion mit katalytisch erregtem Wasserstoff versucht. Dabei wurde etwas mehr als die für 2 Nitro-Gruppen berechnete Menge Wasserstoff aufgenommen, aber das Reduktionsprodukt war aus keinem Lösungsmittel umzukristallisieren. Auch das Pikrat, die Benzoyl- und Acetylverbindung der Base waren amorphe, auf keine Weise zum Kristallisieren zu bringende Stoffe.

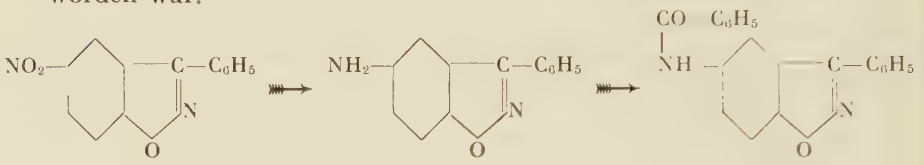
Die Stellung der Nitro-Gruppen in dem V. Meyer'schen Dinitroderivat ist unbekannt. Die von Meisenheimer ausgesprochene Vermutung, daß das Dinitroprodukt mit dem von ihm dargestellten 2-Phenyl-4,6-dinitro-indoxazen[16]) identisch sei, trifft nicht zu, denn der Mischschmelzpunkt der beiden Stoffe, von denen der Meisenheimer'sche in orangen Blättchen kristallisiert, die sich bei 242—243° zersetzen und der V. Meyer'sche farblose Nadeln bildet, die bei 239—241° ohne Zers. schmelzen, zeigt eine Depression; er liegt bei 227—230°. Die Nitrogruppen stehen danach bestimmt nicht in 4,6-Stellung. Wahrscheinlich wird sich eine Nitro-Gruppe in p-Stellung zum Sauerstoff im Indoxazen, die andere in p-Stellung im Phenyl befinden, sodaß der Stoff als 2-(4-Nitro-phenyl)-4-nitro-indoxazen (XVI) zu formulieren wäre.



XVI

[16]) A. 446, 215 (1926) - - - 2-Phenyl-4,6-dinitro-indoxazen wird besser aus 2-Chlor- wie aus 2-Brom-benzoesäure dargestellt: 2-Chlor-benzoesäure ⟶ 2-Chlor-3,5-dinitro-benzoesäure ⟶ Säurechlorid ⟶ 2-Chlor-3,5-dinitro-benzophenon ⟶ Indoxazen.

Ebenso wie das V. Meyer'sche Dinitro-2-phenyl-indoxazen lieferte auch das bisher noch nicht reduzierte 2-Phenyl-4-nitro-indoxazen (XVII)[17]) bei der katalytischen Reduktion ein Reduktionsprodukt, das durch Umkristallisieren nicht zu reinigen war. Seine Benzoylverbindung (XVIII) war jedoch leicht rein zu erhalten. Aus ihrer Analyse folgte, daß bei der Reduktion des Nitro-indoxazens lediglich die Nitrogruppe angegriffen worden war.

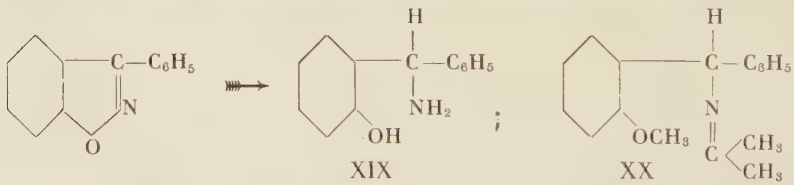


XVII XVIII

Das Ringsystem des 2-Phenyl-indoxazens war auf seine Beständigkeit gegen Ringaufspaltung nur in wenigen Fällen geprüft worden[18]). Deshalb habe ich einige neue Versuche in dieser Richtung vorgenommen:

Zunächst wurde 2-Phenyl-indoxazen der katalytischen Reduktion unterworfen. Es war in Analogie zu dem Verhalten des 2,4-Dimethyl-indoxazens[19]) bei der gleichen Operation Reduktion und Aufspaltung zu 2-Oxy-benzophenon zu erwarten. 2-Phenyl-indoxazen blieb jedoch völlig unverändert.

Reduziert man 2-Phenyl-indoxazen mit Natrium und Alkohol und danach mit Zinnchlorür, so entsteht nach Cohn[20]) unter Ringaufspaltung 2-Oxy-benzhydrylamin (XIX).



XIX XX

Cohn's Angaben darüber waren jedoch in verschiedenen Punkten unklar und machten eine Nachprüfung erforderlich. Es zeigte sich,

[17]) Meisenheimer u. Mitarbeiter, A. 446, 205, 215—219 (1926) — Bei der Darstellung des Stoffes zeigte sich, daß der Weg über 2-Brom-5-nitro-benzophenon besser gangbar ist, als der über 2-Chlor-5-nitro-benzophenon, da ersteres bedeutend leichter zu reinigen ist.

[18]) V. Meyer u. Cathcart jr., B. *25*, 3296 (1892) — Cohn, M. *15*, 653 ff (1894), M. *17*, 102 (1896) — Kohler, Bruce, Am. Soc. *53*, 644 (1931)

[19]) Lindemann, A. 456, 275 (1927)

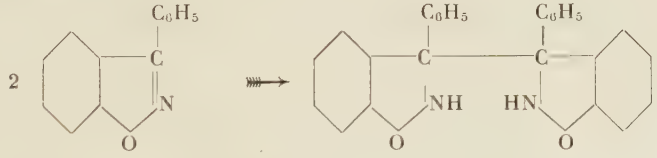
[20]) M. *15*, 653 ff (1894)

daß das Reduktionsverfahren vereinfacht werden kann. (S. Versuchsteil). Das Reduktionsprodukt liefert eine Dibenzoyl- und Diacetylverbindung. Aus den Analysen dieser Stoffe, sowie aus der Analyse des Reduktionsproduktes selbst folgt, daß in ihm tatsächlich 2-Oxy-benzhydrylamin vorliegt. Das Dibenzoat kann durch Alkali glatt zum Monobenzoat verseift werden; die zweite Benzoylgruppe wird auch bei Anwendung eines großen Alkaliüberschusses nicht abgespalten. Bei der Umsetzung von 2-Oxybenzhydrylamin mit Diazomethan in Aether-Acetonlösung wird die Oxy-Gruppe methyliert, außerdem reagiert aber auch die Amino-Gruppe mit Aceton. Es entsteht 2-Methoxy-N-isopropylidenbenzhydrylamin (XX).

Ich habe ferner untersucht, wie sich 2-Phenyl-indoxazen bei der Einwirkung von Hydrazin verhält. Dabei habe ich folgendes beobachtet:

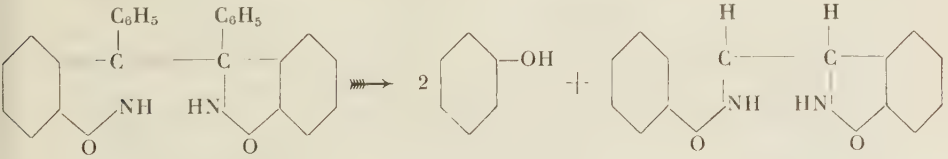
6stündiges Erhitzen mit Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad ließ das Indoxazen unverändert.

Nach 12stündigem Erhitzen auf 200° im Rohr wurde ein Gemisch verschiedener Umsetzungsprodukte erhalten. Ich konnte daraus 1. einen in gelben Blättchen kristallisierenden Stoff von der Formel $C_{26}H_{20}O_2N_2$ (Molekulargewicht ber. 392, gef. 395,3) isolieren, in dem vermutlich Di-(1-hydro-2-phenyl-indoxazyl) (XXI) vorliegt. Seine Entstehung würde auf einer der Pinakonreduktion analogen Reduktion des 2-Phenyl-indoxazens durch Hydrazin beruhen:



XXI

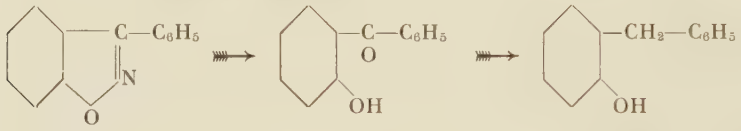
2. wurde Phenol festgestellt. Dieser Stoff könnte durch hydrolytische Abspaltung der in 2-Stellung befindlichen Phenylreste des eben erwähnten Di-(1-hydro-2-phenyl-indoxazyls) entstanden sein.



XXII

Eine solche Annahme würde zugleich einen Aufschluß über die Konstitution des 3. Umsetzungsproduktes, einer in farblosen Nädelchen kristallisierenden Substanz, geben, deren Zusammensetzung am besten auf die Formel $(C_7H_6ON)x$ stimmt. In ihm könnte der durch die Abspaltung der Phenylreste aus Di-(1-hydro-2-phenyl-indoxazyl) (XXI) entstandene Stoff (XXII) vorliegen. Für die Bestimmung des Molekulargewichts der Verbindung war nach dem Abschluß der Analysen leider kein Material mehr vorhanden.

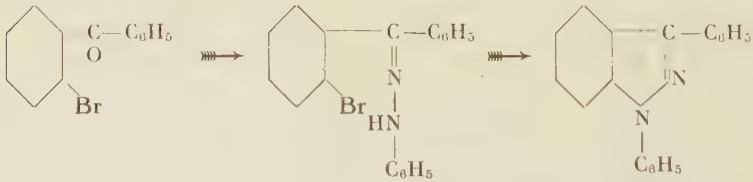
In einer 4. in dem Reaktionsgemisch enthaltenen Substanz lag, wie aus der Analyse geschlossen werden konnte, 2-Oxydiphenylmethan (XXIII) vor. Seine Entstehung wäre so zu deuten, daß ein Teil des angesetzten 2-Phenyl-indoxazens durch Hydrazin direkt oder über 1,2-Dihydro-2-phenyl-indoxazen zu 2-Oxybenzophenon aufgespalten und die Carbonylgruppe dann weiter zur Methylengruppe reduziert wurde:



XXIII

Aus dem Rest des Reaktionsproduktes, einem Harz, das nur zum Teil kristallisierte, und einem basenhaltigen Oel, konnte ich keine reinen Stoffe herausarbeiten.

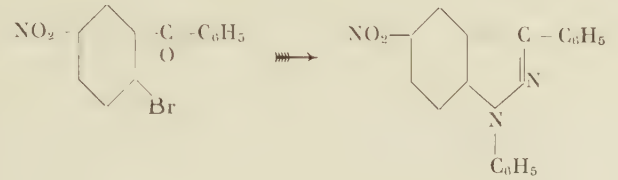
Aus o-Halogen-substituierten Benzophenonen können über die Oxime Indoxazene erhalten werden. In entsprechender Weise sollten über die Hydrazone und Phenylhydrazone Isindazole darzustellen sein.



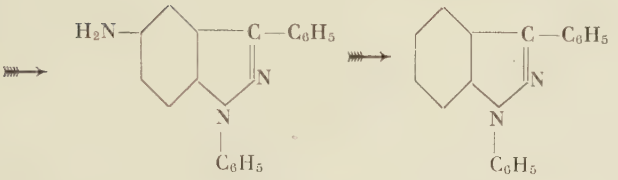
XXIV

Aber V. Meyer[12]), der auf diesem Wege zu 1,3-Diphenylisindazol (XXIV) zu gelangen versuchte, fand, daß 2-Brom-, 2-Chlor- und 2-Jod-benzophenon mit Phenylhydrazin nur eine schmierige stickstoffarme Masse ergaben. Da er keine Angaben über die Bedingungen macht, unter denen er seine Versuche ausführte, habe ich die Umsetzung von 2-Brombenzophenon mit Phenylhydrazin unter verschiedenen Bedingungen nochmals vorgenommen, leider ebenfalls ohne Erfolg.

Ich habe deshalb die Darstellung des 1,3-Diphenyl-isindazols (XXIV) von dem bereits von Fries[21]) beschriebenen 1,3-Diphenyl-5-nitro-isindazol (XXV) aus in Angriff genommen.



XXV



XXVI

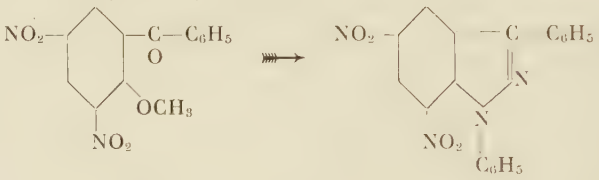
Die Herstellung des 1,3-Diphenyl-5-nitro-isindazols (XXV) machte mir zuerst einige Schwierigkeiten, denn die von Fries angegebene Vorschrift für seine Darstellung aus 2-Chlor-5-nitro-benzophenon ließ sich nicht auf 2-Brom-5-nitro-benzophenon, das ich als Ausgangsmaterial anwandte, übertragen. Beim Umsatz des Brom-Ketons mit Phenylhydrazin analog der Fries'schen Vorschrift wurden neben Ausgangsmaterial nur Spuren des Phenylhydrazons erhalten. Auch andere Versuche, das Bromketon mit einem Ueberschuß von Phenylhydrazin durch Erhitzen auf dem Wasserbad, im Oelbad oder im Rohr umzusetzen, hatten negative Ergebnisse. Die Ursache hierfür wird wohl in einer Einwirkung des freien Phenylhydrazins auf die Nitrogruppe des Ketons zu suchen sein, denn als ich schließlich 2-Brom-5-nitro-benzophenon mit einem kleinen Ueberschuß von salzsaurem Phenylhydrazin im Rohr umsetzte, erhielt ich in guter Ausbeute direkt 1,3-Diphenyl-5-nitro-isindazol (XXV), das sich in langen Nadeln im Rohr abgesetzt hatte.

Die Reduktion des Nitro-isindazols wurde auf katalytischem Wege durchgeführt. 1,3-Diphenyl-5-amino-isindazol (XXVI) stellt eine zähe, braune Masse dar, die keine Neigung zur Kristallisation zeigt. Sie liefert jedoch eine gut charakterisierbare Benzoylverbindung. Die Entamidierung der Aminoverbindung zu

[21]) A. 454, 309 (1927)

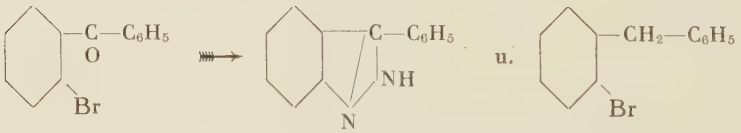
1,3-Diphenyl-isindazol (XXIV) gelingt leicht durch Zersetzung des zugehörigen Diazoniumchlorids in Gegenwart von unterphosphoriger Säure.

Während sich 2-Brom-benzophenon mit Phenylhydrazin nicht umsetzte, entstand aus 2-Brom-5-nitro-benzophenon und Phenylhydrazin bei energischen Versuchsbedingungen direkt 1,3-Diphenyl-5-nitro-isindazol. Es war anzunehmen, daß durch die Einführung von Nitro-Gruppen in die 3,5-Stellungen eines in 2-Stellung geeignet substituierten Benzophenons die Isindazolbildung bei Einwirkung von Phenylhydrazin weiter erleichtert werden würde. Der Versuch bestätigte diese Erwartung. 2-Methoxy-3,5-dinitro-benzophenon ging schon bei Wasserbadtemperatur fast quantitativ in 1.3-Diphenyl-5.7-dinitro-isindazol (XXVII) über.



XXVII

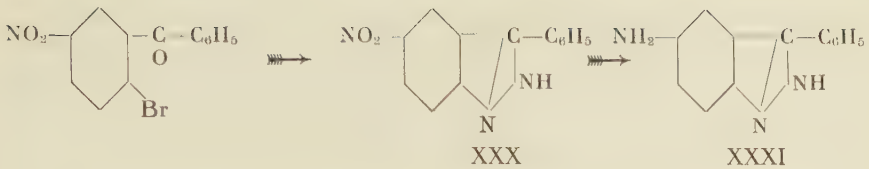
Im Gegensatz zu Phenylhydrazin setzte sich Hydrazin mit 2-Brom-benzophenon um. Beim Erhitzen des Ketons mit einem großen Ueberschuß von Hydrazinhydrat im Rohr erhielt ich ein Gemisch zweier Stoffe, die durch Destillation leicht zu trennen waren und sich als 3-Phenyl-indazol (XXVIII) und 2-Brom-diphenylmethan (XXIX) erwiesen.



XXVIII XXIX

Das Hydrazinhydrat hatte also unter diesen Umständen auf das Keton auch reduzierend gewirkt, doch erfolgt die Reduktion langsamer als die Indazolbildung, denn der größte Teil des Ketons war in Indazol verwandelt worden.

Durch Einwirkung eines Ueberschusses von Hydrazinhydrat auf 2-Brom-5-nitro-benzophenon im Rohr erhielt ich 3-Phenyl-5-nitro-indazol (XXX).



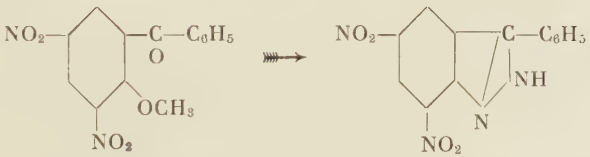
XXX XXXI

Es wurde durch katalytische Reduktion in 3-Phenyl-5-amino-indazol (XXXI) übergeführt. Die Base, eine zähe, braune Masse, wollte nicht kristallisieren. Ihre Benzoylverbindung ist jedoch gut charakterisierbar.

Aus 3-Phenyl-5-amino-indazol (XXXI) habe ich durch Entamidierung ohne Schwierigkeit 3-Phenyl-indazol (XXVIII) erhalten.

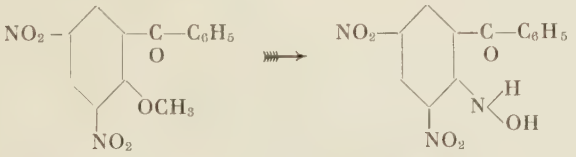
Somit kann 3-Phenyl-indazol außer aus 2-Amino-benzophenon[22]) nun auch aus 2-Brom-benzophenon und 2-Brom-5-nitro-benzophenon hergestellt werden. Die Darstellung aus 2-Brom-benzophenon ist die bequemste und wohl auch vorteilhafteste.

2-Methoxy-3,5-dinitro-benzophenon, das mit Phenylhydrazin spontan reagiert hatte, setzte sich mit Hydrazinhydrat ebenso glatt zu 3-Phenyl-5,7-dinitro-indazol (XXXII) um.



XXXII

Schließlich habe ich noch untersucht, ob man entsprechend der Umsetzung von 2,4-Dinitro-anisol zu 2,4-Dinitro-phenylhydroxylamin[23]) von 2-Methoxy-3,5-dinitro-benzophenon aus zu 2-Benzoyl-4,6-dinitro-phenylhydroxylamin (XXXIII) kommen kann.



XXXIII

[22]) v. Auwers, B. *29*, 1269 (1896)
[23]) Borsche, B. *56*, 1496 (1923)

Es zeigte sich aber, daß auch in neutraler Lösung[24]) die Oxim- und Indoxazenbildung viel rascher vor sich geht, als die Reaktion zwischen der Methoxylgruppe und Hydroxylamin, denn es entstand 2-Phenyl-4,6-dinitro-indoxazen in fast quantitativer Ausbeute.

[24]) Umsetzung in essigsaurer Lösung: Meisenheimer, A. 446, 215 (1926)

Versuchsteil.

1) Darstellung von 2-Phenyl-indoxazen und einigen Derivaten desselben.

A. 2-Phenyl-indoxazen (I)

a) Aus 2-Jod-benzophenon[25]:

Das Gemisch der Lösungen von 7 g 2-Jod-benzophenon in 84 ccm Methanol und 4,7 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) in 9,5 ccm Wasser wird unter Kühlung mit der Lösung von 11,5 g Aetzkali (9 Mol) in 11,5 ccm Wasser versetzt und 7 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in 100 ccm Wasser gegossen; nach Stehen über Nacht kann das kristallin ausgeschiedene Indoxazen abfiltriert werden. Ausbeute: 3,2 g = 72% d. Th. Der Stoff schmilzt, aus Methanol umkristallisiert, bei 83°.

Das alkalische Filtrat des Indoxazens wird mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Nicht in Indoxazen umgesetztes 2-Jod-benzophenonoxim scheidet sich als rotes Oel ab, das nach einigen Stunden durchkristallisiert. Es werden 1,47 g Rohoxim erhalten. Nach Umkristallisieren aus Methanol schmilzt das Oxim bei 152°.

b) Aus 2-Brom-benzophenon:

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Ketons, die 2-Brom-benzoesäure, wurde nicht nach der Graebe'schen Vorschrift[26]) durch Diazotierung von Anthranilsäure bei Gegenwart von CuBr hergestellt, sondern durch Umsetzung der für sich diazotierten Anthranilsäure mit CuBr: 40 g Anthranilsäure werden in verd. Schwefelsäure (145 ccm Wasser, 30 ccm konz. Schwefelsäure) gelöst und zu der Suspension des schwefels. Salzes unter Eiskühlung eine Lösung von 22 g Natriumnitrit in 87 ccm Wasser zugetropft.

Inzwischen kocht man eine Lösung von 35 g krist. Kupfersulfat und 100 g Natriumbromid in 200 ccm Wasser, die mit 5 ccm konz. Schwefelsäure und 30 g Kupferspänen versetzt ist, bis zur Entfärbung. Beim Erkalten fällt weißes CuBr aus. Zu der völlig erkalteten Suspension wird die Diazoniumsalzlösung der Anthranilsäure in dünnem Strahle ohne besondere Kühlung zulaufen gelassen. Die 2-Brom-benzoesäure fällt sofort aus. Die überstehende grüne Kupfersalzlösung wird nach ½ Stunde dekantiert, die 2-Brom-benzoesäure mit Wasser auf ein Filter gespült, mehrmals mit Wasser gewaschen

---

[25]) Wachter, B. *26*, 1744 (1893)
[26]) A. 276, 54 (1893)

und zur völligen Reinigung von Kupfersalz in Aether aufgenommen. Nach Trocknen und Verdampfen des Aethers werden 50 g 2-Brom-benzoesäure =85% d. Th. erhalten.

2-Brom-benzophenon aus 2-Brom-benzoesäure ohne Isolierung des Säurechlorids.

Zu einem Gemisch von 46 g 2-Brom-benzoesäure und 60 g Phosphorpentachlorid, das sich in einem mit Rückflußkühler versehenen Kolben befindet, werden durch den Kühler 230 ccm thiophenfreies Benzol zugegeben. Nach 1-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Säurechloridlösung beendet. In das erkaltete Reaktionsgemisch werden 60 g gepulvertes Aluminiumchlorid eingetragen. Die Reaktion setzt beim Erwärmen auf dem Wasserbad sehr stürmisch ein und ist nach 2stündigem Erhitzen beendet. Nach Erkalten wird mit Eis vorsichtig zersetzt, das überschüssige Benzol mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Nach Trocknen und Verdampfen des Aethers bleibt ein schwarzes Oel zurück, das im Vakuum destilliert wird. Bei 185—195°/14 mm gehen 48 g Keton (80% d. Th.) als schwachgelbes Oel über, das nach einigen Stunden völlig durchkristallisiert ist. (Es empfiehlt sich, den Stoff in engen Grenzen nochmals zu destillieren, da er offenbar eine kleine Menge Benzophenon enthält, s. auch theoret. Teil S. 8 u. 9).

Eine Lösung von 26 g Keton in 116 ccm Methanol wird mit den erkalteten Lösungen von 20,7 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) in 24 ccm Wasser und 28 g Aetzkali (5 Mol) in 28 ccm Wasser vermischt. Der Ansatz wird $5^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, danach mit der noch warmen Lösung von 50,4 g Aetzkali in 82 ccm Methanol versetzt und weitere $6^1/_2$ Stunden gekocht. Beim Eingießen des Reaktionsgemisches in 250 ccm Wasser fällt 2-Phenyl-indoxazen kristallin aus. Ausbeute: 11,7 g = 60% d. Th. Der Stoff wird aus Methanol umkristallisiert und schmilzt dann bei 83°.

Aus dem mit verd. Salzsäure angesäuerten alkalischen Filtrat des Indoxazens scheidet sich stark verunreinigtes 2-Brom-benzophenonoxim als rötliches, zähes Harz ab.

Untersuchung des bei der Oximierung von 2-Brom-benzophenon in alkalischem Medium bei Wasserbadtemperatur entstehenden Oxims auf stereoisomere Formen.

a) 30 g Keton, in 135 ccm Methanol gelöst, werden mit einer Lösung von 23,8 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) in 27 ccm Wasser und dann mit einer Lösung von 32,2 g Aetzkali (5 Mol) in 32 ccm Wasser versetzt. Das Gemisch wird $5^1/_2$ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt und danach noch heiß in 260 ccm warme 2n Natronlauge gegossen. Durch Abdestillieren fast des gesamten Methanols (130 ccm) auf dem Drahtnetz scheidet sich das aus einer kleinen Menge 2-Brom-benzophenonoxim während des mehrstündigen Kochens in Alkali gebildete 2-Phenyl-indoxazen in

Oeltropfen aus. Auf Animpfen erstarrt das Oel vollkommen. Es werden 2,2 g 2-Phenyl-indoxazen vom Schmelzpunkt 81° erhalten.

Das alkalische Filtrat des Indoxazens wird mit verd. Salzsäure langsam angesäuert, wobei 2-Brom-benzophenonoxim als weiße Schmiere ausfällt, die nach einiger Zeit wohl fester wird, jedoch nicht völlig durchkristallisiert. Sie wird in Aether aufgenommen. Nach Trocknen und Verdampfen des Aethers, zuletzt im Vakuum, kristallisiert die zurückbleibende Masse. Ausbeute an Rohoxim: 24,2 g = 76% d. Th. Durch zweimaliges Umkristallisieren werden 19,6 g reines syn-2-Brom-benzophenonoxim vom Schmelzpunkt 132° erhalten. (Das Oxim kann nicht längere Zeit im verschlossenen Gefäß aufbewahrt werden; es zersetzt sich nach 2—3 Monaten zu einer gelben Schmiere.)

Aus den Mutterlaugen, die evt. anti-2-Brom-benzophenonoxim enthalten konnten, wurden beim Einengen 3,1 g einer Substanz erhalten, die im Intervall von 100—120° schmolz. Aus dieser konnte durch mehrmaliges Umkristallisieren kein einheitlicher Stoff gewonnen werden.

β) Da auf diesem Wege ein anti-Oxim vielleicht deshalb nicht nachzuweisen war, weil die Oxime durch Umkristallisieren nur schlecht zu trennen sind, wurde in einem zweiten Versuch das Rohoxim mehrmals mit Alkali behandelt, um alles darin enthaltene syn-Oxim in 2-Phenyl-indoxazen überzuführen; von diesem mußte sich das unangegriffene anti-Oxim durch seine Alkalilöslichkeit gut abtrennen lassen:

41,5 g Rohoxim wurden mit einer Lösung von 92,6 g Aetzkali (11 Mol) in 370 ccm Methanol 6 Stunden auf dem Drahtnetz erhitzt. Während des Kochens setzte sich eine dicke Kruste von KBr ab. Das Reaktionsgemisch wurde noch heiß in 390 ccm Wasser gegossen. 2-Phenyl-indoxazen fiel sofort als weiße Kristallmasse aus und konnte abgesaugt werden. Ausbeute 18,9 g, Schmelzpunkt 80°. (64,4% des Rohoxims hatten sich in Indoxazen umgesetzt.) Das alkalische Filtrat des Indoxazens wurde mit verd. Salzsäure angesäuert. Unumgesetztes Oxim schied sich als rotes Oel ab und wurde in Aether aufgenommen. Nach Trocknen und Verdampfen des Aethers, zuletzt im Vakuum, hinterblieben 13,2 g Oel.

Dies wurde zur weiteren Ueberführung darin enthaltenen syn-2-Brom-benzophenonoxims in Indoxazen 7 Stunden mit einer Lösung von 29,4 g Aetzkali (11 Mol) in 117 ccm Methanol auf dem Drahtnetz erhitzt. Beim Eingießen des heißen Reaktionsgemisches in 120 ccm Wasser fiel 2-Phenyl-indoxazen kristallin aus. Ausbeute: 2 g, Schmelzpunkt 79°. (21,4% des angesetzten

Oeles hatten sich in Indoxazen umgesetzt.) Aus dem angesäuerten und ausgeätherten Filtrat des Indoxazens wurden nach Trocknen und Verdampfen des Aethers 9 g Oxim als dickflüssiges Oel erhalten.

Nach weiterem 6stündigem Kochen dieses Oeles mit einer Lösung von 20,1 g Aetzkali (11 Mol) in 82 ccm Methanol schieden sich beim Eingießen des heißen Reaktionsgemisches in 82 ccm Wasser nur noch 0,5 g Indoxazen ab. Durch Ansäuern des Filtrats des Indoxazens wurde das angesetzte Oel offenbar unverändert zurückerhalten. Die überstehende Flüssigkeit wurde abgegossen und das Oel mit 200 ccm 2n Natronlauge 5 Minuten aufgekocht. Dabei blieb ein Harz ungelöst. Die alkalische Lösung wurde durch ein Filter dekantiert und das klare Filtrat, nachdem es stark mit Wasser verdünnt worden war, mit verd. Salzsäure langsam angesäuert. Nach Stehen über Nacht hatte sich neben einem Harz eine flockige Kristallmasse abgesetzt, die auf ein Filter gespült und abgesaugt werden konnte. Die Substanz ließ sich aus Methanol gut umkristallisieren und schmolz bei 142—143°. Aus ihrer Analyse (C 78,7, H 5,58, N 6,95) folgte jedoch, daß sie kein anti-2-Brom-benzophenonoxim darstellte, sondern Benzophenonoxim (C 79,25, H 5,59, N 7,11). Der Mischschmelzpunkt mit Benzophenonoxim war unverändert. (Erklärung für die Entstehung dieses Stoffes s. theoret. Teil S. 8.)
Das neben diesem Oxim abgeschiedene Harz konnte durch längeres Stehen mit etwas Methanol nicht zum Kristallisieren gebracht werden.

c) Aus 2-Fluor-benzophenonoxim[13]), [27]):
1,25 g Oxim werden in eine Lösung von 3,58 g Aetzkali (11 Mol) in 15 ccm Methanol eingetragen. Nach 6stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad wird das Reaktionsgemisch noch warm in 150 ccm

[27]) Den Rest des nicht zur Oximierung verwendeten 2-Fluor-benzophenons versuchte ich zu nitrieren und erhielt ein einheitliches Dinitroderivat:
Die Lösung von 1 g 2-Fluor-benzophenon in 3,9 g konz. Schwefelsäure wird unter Wasserkühlung mit einem Gemisch von 0,65 g rauch. Salpetersäure und 1,2 g konz. Schwefelsäure versetzt. Man gießt das Reaktionsgemisch nach Stehen über Nacht auf Eis. Die dabei ausgeschiedene Schmiere kristallisiert beim Anreiben mit Methanol durch. Das Dinitroderivat wird aus Methanol umkristallisiert, bildet farblose Blättchen und schmilzt bei 129—130°. Ausbeute: 0,64 g = 44% d. Th.

13,9 mg Subst.: 1,205 ccm N (757 mm, 26°).

$C_{13}H_7O_5N_2F$	Ber. N 9,65.
(290)	Gef. N 9,86.

kaltes Wasser gegossen. Dabei fällt das entstandene 2-Phenyl-indoxazen als weiße Kristallmasse aus und wird nach Stehen über Nacht abfiltriert. Ausbeute: 0,88 g, Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Methanol 83°. Mischschmelzpunkt mit 2-Phenyl-indoxazen 83°.

Durch Ansäuern des Filtrats des Indoxazens werden 0,17 g unverändertes 2-Fluor-benzophenonoxim zurückgewonnen. Es setzen sich also 1,08 g Oxim = 87% in Indoxazen um.

B. 4-(Indoxazyl-2)-biphenyl (IV) u. 4,4'-Di-(indoxazyl-2)-biphenyl (VII)

4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyl (II)

In einem Rundkolben werden zu einem Gemisch von 47,9 g Biphenyl (2,7 Mol) und 32 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid (2,1 Mol) unter Erhitzen auf dem Wasserbad und dauerndem Umschütteln 25 g 2-Brom-benzoylchlorid (1 Mol) zugetropft. Der den Kolben verschließende Kork hat 2 Durchbohrungen, eine für den Tropftrichter, und eine, etwas kleinere, für den Druckausgleich. Diese muß mittels eines Drahtes immer offen gehalten werden, denn sie verstopft sich leicht durch sublimierendes Biphenyl. Nach beendetem Zutropfen wird noch 3 Stunden auf dem Wasserbad weiter erhitzt. Das dunkelrotbraune Reaktionsgemisch gießt man noch warm auf Eis, das sich in einer Schale befindet, wobei es zu harten, schwarzen Klumpen erstarrt. Nun wird der Inhalt der Schale auf dem Wasserbad unter Zusatz von 15 ccm konz. Salzsäure erwärmt. Mit steigender Temperatur lösen sich die Klumpen zu einem dunkelbraunen Oel auf, das auf dem Wasser herumschwimmt. Unter ständigem Umrühren wird 1/2 Stunde erhitzt, dann erkalten gelassen und das Oel mit Aether ausgezogen. Der nach Trocknen und Verdampfen des Aethers verbleibende Rückstand wird aus einem Claisenkolben mit angeschmolzener Vorlage destilliert. Bei 125—130°/14 mm geht Biphenyl über und erstarrt in der gut gekühlten Vorlage. Man steigert die Temperatur bis auf 190° und unterbricht dann die Destillation. Der heiße Destillationsrückstand wird in einen anderen Kolben umgegossen und im Hochvakuum weiterdestilliert. Bei 230—235° gehen 29,8 g Keton = 77% d. Th. als gelbliches Oel über, das beim Erkalten durchkristallisiert. Durch Umkristallisieren aus 300 ccm Methanol werden als erste Kristallisation 22,8 g reines Keton vom Schmelzpunkt 90° und als zweite Kristallisation 4 g Substanz vom Schmelzpunkt 85° erhalten.

4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyl kristallisiert in schwachgelblichen Blättchen.

21,3 mg Subst.: 52,9 mg CO_2, 7,4 mg H_2O.
$C_{19}H_{13}OBr$ Ber. C 67,67 H 3,86.
(336,9) Gef. C 67,73 H 3,89.

Oximierung des Ketons.

a) In alkalischer Lösung im offenen Gefäß:

Eine Lösung von 10 g Keton in 67 ccm Methanol wird unter Kühlung mit den erkalteten Lösungen von 4,1 g Hydroxylaminchlorhydrat (2 Mol) in 8 ccm Wasser und 6,6 g Aetzkali (4 Mol) in 7 ccm Wasser vermischt und 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Danach wird das Reaktionsgemisch in etwa 500 ccm Wasser gegossen, wobei sich sofort eine Kristallmasse ausscheidet: 8,6 g. Sie wird mit 200 ccm Ligroin (120°) am Rückflußkühler ausgekocht, und die Ligroinlösung von der ungelösten Substanz dekantiert. Diese kristallisiert man 3mal aus Ligroin (etwa 200 ccm) um und erhält 2,5 g in farblosen Nadeln kristallisierendes Oxim (III) vom Schmelzpunkt 187—188°.

35,8 mg Subst.: 1,303 ccm N (757 mm, 28°).
$C_{19}H_{14}ONBr$ Ber. N 3,98.
(351,9) Gef. N 4,11.

Die dekantierte Ligroinlösung ergab beim Einengen 4,7 g gelbliche Substanz, die von 150—180° schmolz. Sie wurde noch mehrmals umkristallisiert, doch konnte kein schärferer Schmelzpunkt erreicht werden.

Beim Ansäuern des alkalischen Filtrats der 8,6 g Rohprodukt blieb die Lösung klar. Es war also darin kein Oxim mehr vorhanden.

b) Im Einschmelzrohr:

2 g Keton werden mit 1,23 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) und 10 ccm Methanol 12 Stunden im Rohr auf 130—140° erhitzt. Der Röhreninhalt besteht danach aus einer dunklen unteren und einer wasserhellen oberen Schicht. Das Reaktionsgemisch wird in 500 ccm Wasser gegossen. Beim Eingießen der oberen Schicht scheiden sich sofort weiße Kristallflocken aus, während die untere Schicht sich in dunklen Oeltropfen im Wasser absetzt. Bei häufigem Zerdrücken sind aber auch sie nach ½ Stunde durchkristallisiert. Es wird mit Aether ausgezogen. Nach Trocknen und Verdampfen des Aethers bleibt eine Kristallmasse zurück, aus der durch zweimaliges Umkristallisieren aus Ligroin 0,9 g Oxim (III) = 43% d. Th. vom Schmelzpunkt 184—185° gewonnen werden.

4-(Indoxazyl-2)-biphenyl (IV).

a) Durch Umsetzung des Oxims von 4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyl im offenen Gefäß:

5,9 g Oxim wurden mit einer Lösung von 10,4 g Aetzkali (11 Mol) in 95 ccm Methanol 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Zugabe von 700 ccm Wasser schied sich eine weiße Kristallmasse aus. Sie wurde in Aether aufgenommen und die Aetherlösung mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers hinterblieben 4 g Substanz. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol wurden aus ihr 2,8 g eines immer noch uneinheitlichen Stoffes, der bei 105° sinterte und erst bei 170° völlig geschmolzen war, erhalten. Da die Analyse einen N-Wert von 4,47% ergab, der zwischen dem N-Gehalt des Oxims (3,98%) und dem des Indoxazens (5,17%) lag, handelte es sich offenbar um ein Gemisch von unverändertem Oxim und Indoxazen.

Aus der von dem Aetherauszug abgetrennten alkalischen Flüssigkeit wurde durch Ansäuern kein unverändertes Oxim zurückgewonnen.

b) Durch Umsetzung des Oxims von 4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyl im Einschmelzrohr:

2 g Oxim werden mit 5 ccm Methanol und 0,64 g Aetzkali (2 Mol), gelöst in 5 ccm Wasser, 8 Stunden auf 140° erhitzt. Danach hat sich im Rohr ein brauner Kristallklumpen in einer gelblichen Flüssigkeit abgesetzt. In der Bombe ist kein Druck vorhanden; es können also bei dieser Methode auch größere Mengen Oxim umgesetzt werden.

Die Flüssigkeit wird von der Kristallmasse dekantiert, diese 1mal mit etwas Methanol überspült, auf Ton abgepreßt und dann aus 70 ccm Methanol umgelöst. 4-(Indoxazyl-2)-biphenyl (IV) kristallisiert in langen, derben Nadeln vom Schmelzpunkt 119—120°. Ausbeute an Reinprodukt 1,15 g=75% d. Th.

21,8 mg Subst.: 67,3 mg CO_2, 8,6 mg H_2O.
27,5 mg Subst.: 1,255 ccm N (756 mm, 23°).
$C_{19}H_{13}ON$ (271) Ber. C 84,13, H 4,797, N 5,17.
Gef. C 84,20, H 4,41, N 5,23.

c) Aus 4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyl (II):

Ein Gemisch der Lösungen von 20,7 g Keton in 340 ccm Methanol und 12,7 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) in 75 ccm Methanol wird unter Kühlung mit 17,2 g Aetzkali (5 Mol), gelöst in 50 ccm Methanol, versetzt und 22 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 2 l Wasser verdünnt, wobei sich eine nach einiger Zeit fester werdende Schmiere ausscheidet, die

in Aether aufgenommen wird. Nach Trocknen und völligem Verdampfen des Aethers bleibt eine Kristallmasse zurück: 15,8 g. In der von der Aetherlösung abgetrennten alkalischen Flüssigkeit ist kein Oxim vorhanden; beim Ansäuern bleibt die Lösung klar.

A) Die 15,8 g Rohprodukt werden in 350 ccm Methanol durch längeres Kochen unter Rückfluß gelöst. Beim Erkalten kristallisieren 3,8 g Indoxazen vom Schmelzpunkt 114° aus. Durch noch zweimaliges Umlösen erst aus 150 ccm, dann aus 50 ccm Methanol werden 1,7 g in schwach gelblichen Blättchen kristallisierendes 4-(Indoxazyl-2)-biphenyl (IV) vom Schmelzpunkt 118° erhalten.

23,7 mg Subst.: 72,8 mg CO_2, 9,5 mg H_2O.
28,4 mg Subst.: 1,333 ccm N (750 mm, 22°).
$C_{19}H_{13}ON$ Ber. C 84,13, H 4,797, N 5,17.
(271) Gef. C 83,77, H 4,49, N 5,36.

B) Die Mutterlauge der 3,8 g Indoxazen wird auf 100 ccm eingeengt. Nach Stehen über Nacht kristallisieren 9 g eines von 100—175° schmelzenden Stoffgemisches aus.

1) Sie werden in 300 ccm Methanol gelöst. Beim Einengen auf 50 ccm kristallisieren aus der siedenden Lösung 4,4 g 4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyl-oxim (III) vom Schmelzpunkt 187—188° aus. Die Mutterlauge wird heiß dekantiert.

2) Beim Erkalten kristallisieren 2,7 g eines von 108—160° schmelzenden, wahrscheinlich aus Oxim und Indoxazen bestehenden Gemisches aus.

3) Beim Einengen der Mutterlauge werden 0,5 g einer Substanz gewonnen, deren Schmelzpunkt nach Umkristallisieren aus Methanol bei 100—101° liegt. Der Stoff kristallisiert in gelben Nädelchen und hat dieselbe Zusammensetzung wie 4-(Indoxazyl-2)-biphenyl. Er wird vermutlich 2-(Indoxazyl-2)-biphenyl (X) darstellen.
4,91 mg Subst.: 15,13 mg CO_2, 2,10 mg H_2O.
24,1 mg Subst.: 1,083 ccm N (754 mm, 22°).
$C_{19}H_{13}ON$ Ber. C 84,13, H 4,797, N 5,17.
(271) Gef. C 84,04, H 4,78, N 5,16.
(Erklärung für seine Entstehung s. theoret. Teil S. 11.)

4) Schließlich wurde die Mutterlauge vollständig eingedampft. Es blieb ein Oel zurück, das nicht näher untersucht wurde.

C) Die Mutterlauge der 9 g von 100—175° schmelzenden Substanz wird auf 30 ccm eingeengt. Innerhalb von 2 Stunden kristallisieren 0,35 g eines Stoffes in gelben Sternchen aus, die nach Umlösen aus Methanol von 100—101° schmelzen. Der Misch-

schmelzpunkt mit dem unter B3 beschriebenen Stoff war unverändert.

D) Beim nochmaligen Einengen der Mutterlauge ergaben sich 1,9 g Stoffgemisch, die im Intervall von 90—160° schmolzen und nicht näher untersucht wurden; beim völligen Eindampfen der Mutterlauge blieb eine ölige Schmiere zurück.

4,4'-Di-(2-brom-benzoyl)-biphenyl (V).

In das, in einem Rundkolben von 250 ccm Inhalt befindliche Gemisch von 40 g 2-Brom-benzoylchlorid (2,7 Mol) und 25,8 g fein gepulvertem Aluminiumchlorid (2,9 Mol) werden unter Erhitzen auf dem Wasserbad und dauerndem Umschütteln 10,3 g Biphenyl (1 Mol) durch einen Anschützaufsatz in etwa 10 Portionen in kleinen Abständen eingetragen. Der Kühleransatz des Anschützaufsatzes wird durch ein Chlorcalciumrohr verschlossen. Die Reaktion ist anfänglich sehr heftig und wird gegen Ende träger. Die zuerst dünnflüssige Masse wird dickflüssig und schließlich zäh. Nach beendetem Eintragen erhitzt man noch $^1/_2$ Stunde weiter, läßt dann erkalten und bewirkt durch Einwerfen von Eisstückchen in das gut gekühlte schwarzbraune Reaktionsgemisch die Zersetzung der Aluminiumverbindung. Die danach gelblich zähe Masse mit darüber stehender Flüssigkeit wird unter Zugabe von 30 ccm konz. Salzsäure $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt. Man rührt die dabei flüssig werdende Masse mehrmals gut durch, nimmt das beim Erkalten wieder zäh gewordene Reaktionsprodukt in Chloroform auf und trocknet die Chloroformlösung mit Chlorcalcium. Die nach Verdampfen des Chloroforms verbleibende Substanz wird aus einem Claisenkolben mit angeschmolzener, gekühlter Vorlage im Hochvakuum destilliert. Es geht etwas Brom-benzoesäure, Brombenzoylchlorid und von 200—245° eine kleine Menge 4-(2-Brom-benzoyl)-biphenyl über, dann steigt die Temperatur plötzlich auf ungefähr 300°. In diesem Stadium wird die Destillation unterbrochen und die Vorlage gereinigt. Bei 300—320° geht dann im Hochvakuum ein gelbes Öel über, das beim Erkalten zu einer glasharten Masse erstarrt. Diese löst man unter Erwärmen in 50 ccm Eisessig, gießt die Lösung aus der Vorlage aus und fügt weitere 50 ccm heißen Eisessig hinzu. Der beim Erkalten auskristallisierende Stoff wird nochmals aus 100 ccm Eisessig umgelöst. Es werden 14 g reines 4,4'-Di-(2-brom-benzoyl)-biphenyl = 40% d. Th. erhalten, die man von der noch warmen Mutterlauge absaugt. Die Substanz bildet farblose, glitzernde Blättchen vom Schmelzpunkt 155—156°.

53,5 mg Subst.: 39,3 mg AgBr.
$C_{26}H_{16}O_2Br_2$ Ber. Br 30,74.
(519,8) Gef. Br 31,26.

Aus der Mutterlauge werden noch 4 g etwas weniger reines Keton gewonnen.

Oximierung des Ketons:

a) In Methanollösung im Einschmelzrohr:
3,5 g Keton wurden mit 2,8 g Hydroxylaminchlorhydrat (6 Mol) und 17 ccm Methanol 12 Stunden im Rohr auf 130—140° erhitzt und das Reaktionsgemisch danach in 300 ccm Wasser gegossen. Es bildete sich ein Schmierenklumpen. Dieser wurde mit einem Glasstab herausgenommen und zur Entfernung eingeschlossenen Methanols mit Wasser in einer Schale auf dem Drahtnetz erhitzt. Die mit zunehmender Temperatur flüssig werdende Schmiere wurde häufig durchgerührt. Beim Erkalten erstarrte die Schmiere zu einer glasharten Masse. Menge: 2,9 g. Sie wurde in Eisessig unter Erwärmen gelöst. Beim Abkühlen kristallisierten 1,24 g Substanz vom Schmelzpunkt 149° aus, deren Mischschmelzpunkt mit 4,4'-Di-(2-brom-benzoyl)-biphenyl bei 152—153° lag und die demnach Ausgangsmaterial darstellten. Aus der Mutterlauge wurde noch 1 g Ausgangsketon erhalten.

b) In Pyridinlösung im Rohr:
Ein Gemisch von 2 g Keton, 1,6 g Hydroxylaminchlorhydrat (6 Mol) und 10 ccm Pyridin werden 9 Stunden im Rohr auf 140 bis 150° erhitzt. Danach besteht der Röhreninhalt aus einer gelblichen Flüssigkeit, die mit einer feinen Kristallmasse durchsetzt ist. In der Bombe ist fast kein Druck vorhanden.

Das Reaktionsgemisch wird in 100 ccm Wasser, das mit 15 ccm Eisessig versetzt ist, gegossen, wobei sich eine flockige Masse und eine Schmiere abscheidet. Nach 2 Stunden wird die flockige Masse abfiltriert, mit Wasser gewaschen, die im Stutzen zurückgebliebene Schmiere mehrmals mit Wasser überspült und dann die abfiltrierte Substanz und die Schmiere in Aether aufgenommen. Die vereinigten Aetherlösungen werden mit verd. Salzsäure, zur möglichst vollständigen Beseitigung des Pyridins, dann mit 2n Sodalösung geschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdampfen des Aethers bleibt eine weiße Kristallmasse zurück. Letzte Spuren von Pyridin werden aus ihr durch Erwärmen auf dem Wasserbad entfernt. Ausbeute an Rohoxim: 1,8 g = 85% d. Th. Der Stoff wird in reichlich Aceton gelöst, die Lösung stark eingeengt und erkalten gelassen. Nach Impfen mit etwas Rohprodukt kristallisiert beim leichten Anwärmen das Di-

oxim (VI) in feinen Sternchen aus. Es zersetzt sich bei 229—230°.

27,3 mg Subst.: 1,15 ccm N (751 mm, 22°).
$C_{26}H_{18}O_2N_2Br_2$ Ber. N 5,093.
(549,8) Gef. N 4,817.

4,4'-Di-(indoxazyl-2)-biphenyl (VII).

2 g Rohoxim von 4,4'-Di-(2-brom-benzoyl)-biphenyl werden im Rohr mit 5 ccm Methanol und einer Lösung von 0,82 g Aetzkali (4 Mol) in 5 ccm Wasser 9 Stunden auf 140—150° erhitzt. Der Inhalt der Bombe, in der kein Druck vorhanden ist, besteht danach aus einer schwachgelben Kristallmasse und wenig darüber stehender Flüssigkeit. Diese wird abgegossen, die Kristallmasse auf Ton abgepreßt, in 230 ccm heißem Eisessig gelöst und die Lösung auf 120 ccm eingeengt. 0,72 g 4,4'-Di-(indoxazyl-2)-biphenyl = 51% d. Th. kristallisieren beim Erkalten in Nadeln aus und werden von der noch warmen Mutterlauge abgesaugt. Der Stoff schmilzt bei 235—236° ohne Zersetzung.

5,306 mg Subst.: 15,57 mg CO_2, 1,99 mg H_2O.
19,5 mg Subst.: 1,25 ccm N (758 mm, 23°).
$C_{26}H_{16}O_2N_2$ Ber. C 80,41, H 4,124, N 7,22.
(388) Gef. C 80,03, H 4,196, N 7,37.

Aus der eingeengten Mutterlauge wurden noch 0,3 g, offenbar sehr unreine Substanz, die von 160—190° schmolz, gewonnen.

C. 2-(4-Methyl-phenyl)-indoxazen (XII).

2-Jod-4'-methyl-benzophenon (XI).

In eine Lösung von 7 g 2-Jod-benzoylchlorid und 5,5 g Toluol (2,3 Mol) in 10,5 ccm Schwefelkohlenstoff werden innerhalb von 10 Minuten 3,7 g gepulvertes Aluminiumchlorid (1,1 Mol) in 3 Portionen eingetragen. Schon beim ersten Zugeben des Aluminiumchlorids setzt lebhafte Salzsäureentwicklung ein. Der Ansatz wird 3 Stunden auf 50° erwärmt, der Schwefelkohlenstoff dann abdestilliert, der noch warme Rückstand unter Kühlung in einen Eiswasser enthaltenden Wasserdampfdestillationskolben gegossen und 4 ccm konz. Salzsäure zugesetzt. Durch das Reaktionsgemisch leitet man solange Wasserdampf bis die Flüssigkeit im Destillationskolben klar, also alles überschüssige Toluol entfernt ist.

Das schwach grün gefärbte Keton, das sich nach dem Abkühlen als fester Kuchen absetzt, wird in viel Aether aufgenommen, die Aetherlösung 1mal mit 1n Natronlauge durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers

hinterbleiben 4,3 g leichtflüssiges, dunkelgrün gefärbtes Roh-Keton = 50% d. Th. Man verarbeitet es ohne weitere Reinigung zu 2-(4-Methyl-phenyl)-indoxazen. Eine Probe des Oeles zeigte keine Neigung zur Kristallisation.

2-(4-Methyl-phenyl)-indoxazen (XII).

2,85 g des oben beschriebenen Rohketons werden in 31 ccm Methanol gelöst und nach Versetzen mit den Lösungen von 1,84 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) in 4 ccm Wasser und 4,46 g Aetzkali (9 Mol) in 5 ccm Wasser 8 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird in 200 ccm Wasser gegossen. Nach 2 Stunden hat sich eine zum Teil durchkristallisierte Schmiere abgesetzt. Die überstehende alkalische Flüssigkeit wird dekantiert, die Schmiere mehrmals mit Wasser überspült und dann in wenig heißem Methanol gelöst. Beim Erkalten kristallisieren 0,94 g Indoxazen = 51% d. Th. aus. Der Stoff wird aus Methanol in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 78° erhalten.

20,45 mg Subst.: 60,35 mg CO_2, 9,25 mg H_2O.

$C_{14}H_{11}ON$ Ber. C 80,38, H 5,26.

(209) Gef. C 80,49, H 5,06.

Die dekantierte alkalische Flüssigkeit wurde filtriert und mit verd. Schwefelsäure angesäuert. Nach einigen Stunden setzte sich eine Kristallmasse — offenbar 2-Jod-4'-methyl-benzophenonoxim — ab. Die Menge war jedoch so gering, daß die Reingewinnung des Oxims nicht möglich war.

D. 2-(4-Methoxy-phenyl)-indoxazen (XIV).

2-Jod-4'-methoxy-benzophenon (XIII).

In ein Gemisch von 7 g 2-Jod-benzoylchlorid, 10,5 ccm Schwefelkohlenstoff und 6,45 g Anisol (2,3 Mol) werden portionsweise 3,7 g gepulvertes Aluminiumchlorid (1,1 Mol) eingetragen, wobei starke Salzsäureentwicklung einsetzt und die Reaktionssubstanz sich intensiv rot färbt. Der Ansatz wird 3 Stunden auf 50° erwärmt. Der nach Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs verbleibende Rückstand wird noch heiß in Eiswasser gegossen, dann mit 2—3 ccm konz. Salzsäure versetzt und solange mit Wasserdampf behandelt, bis alles überschüssige Anisol entfernt ist. Man nimmt das Keton in Methylenchlorid auf und schüttelt die Lösung 1mal mit 1n Natronlauge durch. Nach Trocknen und Verdampfen des Methylenchlorids bleibt ein gelbrotes Oel zurück, das nach kurzer Zeit durchkristallisiert. Ausbeute: 4,55 g = 51% d. Th. Der Stoff kristallisiert aus Methanol in gelben Prismen, die bei 87—88° schmelzen.

19,9 mg Subst.: 36,4 mg CO_2, 5,95 mg H_2O.
$C_{14}H_{11}O_2J$ Ber. C 49,72, H 3,26.
(337,9) Gef. C 49,89, H 3,35.

2-(4-Methoxy-phenyl)-indoxazen (XIV)[28]).

Eine Lösung von 3 g 2-Jod-4'-methoxy-benzophenon in 31 ccm Methanol wird mit den Lösungen von 1,84 g Hydroxylaminchlorhydrat (3 Mol) in 4 ccm Wasser und 4,48 g Aetzkali (9 Mol) in 5 ccm Wasser vermischt und 7 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ccm Wasser verdünnt. Nach kurzer Zeit setzt sich das Indoxazen als Kristallmasse ab, die abgesaugt und auf Ton abgepreßt wird. Ausbeute: 1,1 g = 55% d. Th. Aus Methanol umgelöst, kristallisiert 2-(4-Methoxy-phenyl)-indoxazen in langen Nadeln vom Schmelzpunkt 97°.

23,3 mg Subst.: 64,1 mg CO_2, 10,25 mg H_2O.
$C_{14}H_{11}O_2N$ Ber. C 74,67, H 4,89.
(225) Gef. C 75,03, H 4,92.

Aus dem angesäuerten Filtrat des Indoxazens schied sich eine geringe Menge rötlicher, klebriger Masse ab, die wahrscheinlich das Oxim des 2-Jod-4'-methoxy-benzophenons darstellte. Ihre Aufarbeitung lohnte sich nicht.

2) Substitutionsprodukte des 2-Phenyl-indoxazens.

Brom-2-phenyl-indoxazen (XV).

1 g 2-Phenyl-indoxazen wird in 5 ccm Eisessig unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Nach Erkalten trägt man in die Lösung ohne besondere Kühlung 1,64 g Brom (2 Mol) ein. Der Ansatz bleibt 60 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird dann in etwa 300 ccm Eiswasser gegossen. Das Bromderivat scheidet sich in dunkelbraun gefärbten Oeltropfen aus, die sofort zu einer heller gefärbten Kristallmasse erstarren. Ausbeute: 1,2 g

[28]) Ein Versuch, das S. 27 beschriebene 4-(Indoxazyl-2)-biphenyl (IV) auf die gleiche Weise wie die Indoxazene (XII) u. (XIV) aus dem entsprechenden Jod-Keton zu erhalten, gelang nicht. Als einzig definierbares Produkt wurde eine kleine Menge des Oxims von 4-(2-Jod-benzoyl)-biphenyl erhalten. Schmelzpunkt 195—197° mit dunkelroter Schmelze. Umzukristallisieren aus Eisessig.
40,5 mg Subst.: 1,235 ccm N (758 mm, 28°).
$C_{19}H_{14}ONJ$ Ber. N 3,51.
(398,9) Gef. N 3,45.

= 86% d. Th. Der Stoff kristallisiert, aus Methanol umgelöst, in feinen farblosen Nadeln und schmilzt bei 88—89°.

Zu demselben Mono-Bromprodukt gelangte ich bei Anwendung von 5 Mol Brom unter sonst gleichen Bedingungen.

21,2 mg Subst.: 44,6 mg CO_2, 5,2 mg H_2O.
28,0 mg Subst.: 1,23 ccm N (758 mm, 29°).
$C_{13}H_8ONBr$ (273,9) Ber. C 56,95, H 2,92, N 5,11.
Gef. C 57,37, H 2,74, N 4,95.

Nitrierung von 2-Phenyl-indoxazen.

a) 2 g 2-Phenyl-indoxazen wurden in 8,5 ccm konz. Schwefelsäure unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst. Zu der dunkel gefärbten Flüssigkeit wurde unter Wasserkühlung und Umschütteln eine Lösung von 1 g Kaliumnitrat (1 Mol) in 3 ccm konz. Schwefelsäure zugetropft. Beim Aufgießen des Reaktionsgemisches nach 14stündigem Stehen bei Zimmertemperatur auf Eis, schied sich ein gelbes Oel aus, das nach einiger Zeit zu einer gelben Kristallmasse erstarrte. Ausbeute: 2,2 g. Die Gesamtmenge wurde mit reichlich Methanol am Rückflußkühler ausgekocht. Es blieben 100 mg einer Substanz ungelöst, die im Intervall von 195—235° schmolz und wahrscheinlich verunreinigtes V. Meyer rsches Dinitro-2-phenyl-indoxazen (XVI) — Fp. 239—241° — darstellte. Aus der vom Ungelösten dekantierten Methanollösung kristallisierten beim Erkalten 0,8 g Stoffgemisch aus. Schmelzintervall: 133—185°. Durch Umkristallisieren war kein schärferer Schmelzpunkt zu erreichen. Die Substanz bestand wohl hauptsächlich aus Dinitroverbindung, die mit Mononitroverbindung verunreinigt war; der N-Gehalt betrug 14,23%, während ein Dinitroprodukt 14,74% und ein Mononitroprodukt 11,67% N enthalten würde.

Die auf die Hälfte eingeengte Mutterlauge lieferte 0,6 g einer von 112—129° schmelzenden Substanz. Auch aus ihr konnte durch Umkristallisieren ein Stoff mit scharfem Schmelzpunkt nicht erhalten werden. Die Analyse ergab einen N-Gehalt von 12,26%; demnach war in dieser Fraktion mehr Mononitro- und weniger Dinitroprodukt enthalten. Schließlich wurden aus der weiter eingeengten Mutterlauge noch 0,3 g eines von 98—116° schmelzenden Gemisches von Nitroprodukten gewonnen.

b) Zu 1,95 g 2-Phenyl-indoxazen, gelöst in 8,5 ccm konz. Schwefelsäure, wird unter Wasserkühlung tropfenweise eine Lösung von 2,02 g Kaliumnitrat (2 Mol) in 6 ccm konz. Schwefelsäure zugegeben. Der Ansatz bleibt 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen und wird danach auf Eisstückchen gegossen.

Es scheidet sich eine gelbe Schmiere aus, die nach kurzer Zeit völlig durchkristallisiert. Ausbeute: 2,3 g. Beim Auskochen mit Eisessig bleiben 150 mg Substanz vom Schmelzpunkt 238—239° ungelöst. Demnach entsteht auch hier, wie unter a) eine kleine Menge des V. Meyer'schen Dinitroproduktes (XVI). Aus der Eisessiglösung kristallisieren 1,7 g eines von 145—180° schmelzenden Stoffgemisches aus. Nach weiterem 3maligem Umkristallisieren sintert die Substanz bei 160°, die Hauptmenge wird bei 164—165° flüssig und der Rest ist bei 190° geschmolzen. Da die Analyse trotz des großen Schmelzintervalls auf Dinitroderivat stimmt, muß ein Gemisch isomerer Dinitroverbindungen vorliegen. Das Isomerengemisch hat eine grünlich-gelbe Farbe und besteht aus feinen Kristallnädelchen.

27,35 mg Subst.: 55,0 mg CO_2, 5,9 mg H_2O.
23,0 mg Subst.: 2,99 ccm N (752 mm, 26°).
$C_{13}H_7O_5N_3$ Ber. C 54,74, H 2,45, N 14,74.
(285) Gef. C 54,84, H 2,41, N 14,68.

c) Eine Lösung von 1,95 g 2-Phenyl-indoxazen in 8,5 ccm konz. Schwefelsäure wurde unter Eiskühlung langsam mit einer Lösung von 3,03 g Kaliumnitrat (3 Mol) in 9 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Nach 12stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde das Reaktionsgemisch in Eiswasser gegossen, wobei sich sofort eine gelblich gefärbte flockige Kristallmasse ausschied. Ausbeute: 2,7 g. Sie wurde 3mal mit je 20 ccm Eisessig ausgekocht.

Aus der 1. vom Ungelösten dekantierten Eisessiglösung kristallisierte ein Stoffgemisch aus, das im Intervall von 158—190° schmolz und bei dem es sich demnach um das unter b) beschriebene Gemisch isomerer Dinitroverbindungen handelte.
Die 2. dekantierte Eisessiglösung lieferte ein Gemisch von Nitroprodukten, das von 160—205° schmolz, aus der 3. schließlich wurde schwach verunreinigtes Dinitro-2-phenyl-indoxazen (XVI) — wie auch schon unter a) und b) erhalten — vom Schmelzpunkt 237—239° gewonnen. Bei derselben Temperatur schmolz auch die, nach dem 3maligen Auskochen noch ungelöste Substanz. Der Mischschmelzpunkt mit dem, nach der V. Meyer'schen Vorschrift dargestellten Dinitro-2-phenyl-indoxazen (Fp. 239—241°) lag bei 238—240°.

Katalytische Reduktion des V. Meyer'schen Dinitro-2-phenyl-indoxazens (XVI).

3,75 g Dinitroindoxazen, suspendiert in 230 ccm Methanol, wurden mit Pd-Tierkohle und Wasserstoff geschüttelt. Nach $7^1/_2$

Stunden war die Wasserstoffaufnahme beendet; es waren 1,595 l Wasserstoff absorbiert, d. i. etwas mehr, als die für die Reduktion der 2 Nitrogruppen berechnete Menge. Die vom Katalysator abfiltrierte, rotbraune Methanollösung des Reduktionsproduktes wurde vollständig eingedampft. Es hinterblieb eine dunkelrote Masse, die durch Digerieren mit wenig Aether von geringen Mengen Schmiere befreit wurde. Ausbeute: 2 g. Durch Umkristallisieren konnte das Reduktionsprodukt nicht gereinigt werden. Es löste sich in Aceton, Chloroform und Methanol leicht, in Petroläther, Ligroin und Aether sehr schwer. Aus Aceton-Petroläther oder Methanol-Aether schied es sich amorph in Flocken ab.

Pikrat:

Eine Lösung von 0,5 g Reduktionsprodukt in wenig Methanol wurde mit einer gesättigten methanolischen Pikrinsäurelösung versetzt. Das Pikrat fiel als amorphe, flockige Masse aus, die mit keinem Lösungsmittel zum Kristallisieren zu bringen war.

Benzoylierung:

Zu einer Lösung von 1 g Reduktionsprodukt in 13 g Pyridin wurden unter Wasserkühlung 1,31 g Benzoylchlorid zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde nach 12 Stunden in 100 ccm Wasser, das mit 14 g Eisessig versetzt war, gegossen; es schied sich ein Schmierenklumpen aus, der nach 1 Stunde mit einem Glasstab herausgenommen und unter Erwärmen in Eisessig gelöst wurde. Die beim Versetzen der erkalteten Eisessiglösung mit viel Wasser ausfallende flockige Substanz wurde in Chloroform aufgenommen. Nach Trocknen und Verdampfen des Chloroforms blieb eine braune, glasartig amorphe Masse zurück. Sie löste sich in Eisessig, Chloroform, Aceton, Essigester und Methanol leicht, in Petroläther und Ligroin sehr schwer. Mit Petroläther wurde sie aus Eisessig-, Chloroform-, Aceton- und Essigesterlösung ölig ausgefällt.

Acetylierung:

0,5 g Reduktionsprodukt wurden in 2 g Essigsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen gelöst und der Ansatz 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser schied sich eine gelbbraune Schmiere aus, die nach 8 Stunden fest wurde. Sie war in Eisessig, Aceton, Chloroform und Methanol leichtlöslich, in Schwefelkohlenstoff fast unlöslich. Mit Schwefelkohlenstoff wurde sie aus Chloroform- und Acetonlösung als Schmiere ausgefällt.

Katalytische Reduktion von 2-Phenyl-4-nitro-indoxazen (XVII).

1,2 g Nitroverbindung werden mit 50 ccm Methanol in eine Schüttelente gespült und die Suspension mit Pd-Tierkohle Katalysator versetzt. Innerhalb von $8^1/_2$ Stunden werden 440 ccm Wasserstoff absorbiert (etwas mehr als die, einer Wasserstoffaufnahme von 3 Mol entsprechenden Menge). Die Methanollösung der Base ist dunkelrot gefärbt. Nach Abdestillieren des Methanols aus der vom Katalysator filtrierten Lösung bleibt 1 g eines stark basisch riechenden, schwarzen Oeles zurück, das nach 12 Stunden zu einer festen Masse erstarrt.

0,5 g dieser Masse wurden 3mal mit je 15 ccm Hexan ausgekocht. Der größte Teil der Base verharzte dabei; aus den jeweils von dem Harz dekantierten, grünlich gefärbten Hexanlösungen kristallisierte eine weiße, voluminöse Substanz aus, deren Schmelzpunkt bei 117° lag, deren Menge jedoch für eine Analyse nicht ausreichte.

Charakterisierung der Base durch ihre Benzoylverbindung:

Eine Lösung von 0,5 g Base in 3,5 g Pyridin wird unter Wasserkühlung mit 0,35 g Benzoylchlorid versetzt und der Ansatz nach 12 Stunden in ein Gemisch von 30 ccm Wasser und 5,5 g Eisessig gegossen. Es scheidet sich ein braunes Harz aus, das bei häufigem Zerdrücken nach 3—4 Stunden ziemlich durchkristallisiert ist. Die Kristallmasse wird abgesaugt, auf Ton kurz abgepreßt und aus kleinen Mengen Eisessig — alle anderen Lösungsmittel waren unbrauchbar — mehrmals umgelöst. 2-Phenyl-4-benzoylamino-indoxazen (XVIII) kristallisiert in gelblichen Sternchen und schmilzt bei 211—212°.

15,6 mg Subst.:	1,284 ccm N (758 mm, 31°).
$C_{20}H_{14}O_2N_2$	Ber. N 8,92.
(314)	Gef. N 9,22.

3) Beständigkeit des 2-Phenyl-indoxazens gegen Ringaufspaltung.

Aufspaltungsversuch durch katalytische Reduktion:

Während des 6stündigen Schüttelns einer Lösung von 2-Phenyl-indoxazen in Methanol mit Pd-Tierkohle und Wasserstoff erfolgte keine Wasserstoffaufnahme. Das Indoxazen wurde völlig unverändert zurückgewonnen.

Aufspaltung zu 2-Oxy-benzhydrylamin (XIX) durch Reduktion mit Natrium und Alkohol.

Unter Erhitzen auf stark siedendem Wasserbad und dauerndem Umschütteln werden in eine Lösung von 4 g 2-Phenyl-indoxazen in 200 ccm abs. Aethylalkohol 7,55 g in dünne Scheiben zerschnittenes Natrium (16 Mol) rasch eingetragen. Nachdem das gesamte Natrium aufgelöst ist, läßt man erkalten und gießt das Reaktionsgemisch langsam in 200 ccm mit 40 ccm konz. Salzsäure versetztes Wasser. Ein Teil des unveränderten Indoxazens fällt dabei in Flocken aus. Durch Abdestillieren des Aethylalkohols wird das gesamte unumgesetzte Indoxazen in Oeltropfen abgeschieden, die beim Erkalten auf Impfen durchkristallisieren Nach 1 Stunde filtriert man das Indoxazen von der Lösung des 2-Oxy-benzhydrylaminchlorhydrats ab. Es werden 1,25 g Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Das völlig klare, wasserhelle Filtrat des Indoxazens wird im Scheidetrichter mit Aether überschichtet und durch langsames Eintragen von festem Natriumcarbonat alkalisch gemacht. Man trocknet die abgetrennte, schwach rosa gefärbte Aetherlösung der Base mit Chlorcalcium und erhält nach Abdestillieren des Aethers ein rotbraunes Oel, das mit wenig Methanol versetzt, bei Eiskühlung innerhalb von 2 Stunden durchkristallisiert. Die Ausbeute beträgt 2,33 g = 83% (nach Abzug des zurückgewonnenen Indoxazens von der eingesetzten Menge). Die Base wird durch Umkristallisieren aus Methanol gereinigt und schmilzt bei 104—105°.

19,45 mg Subst.: 56,1 mg CO_2, 11,3 mg H_2O.
$C_{13}H_{13}ON$ Ber. C 78,39, H 6,53.
(199) Gef. C 78,66, H 6,50.

Ein Versuch, durch Anwendung von mehr Natrium und Aethanol, die Menge des zurückgewonnenen Indoxazens zu verringern, hatte keinen Erfolg: Bei Zusatz von 12 g Natrium (25 Mol) zu einer Lösung von 4 g 2-Phenyl-indoxazen in 320 ccm abs. Aethylalkohol wurden 1,1 g Indoxazen zurückgewonnen.

Dibenzoylverbindung des 2-Oxy-benzhydrylamins: 5,5 g Base, in 80 g Pyridin gelöst, werden mit 7,8 g Benzoylchlorid umgesetzt. Nach 12 Stunden gießt man das Reaktionsgemisch in 240 ccm 33% Essigsäure. Es scheidet sich eine weiße Schmiere aus, die in kurzer Zeit fest wird. Man kristallisiert 2mal aus Methanol um und erhält 7,3 g Dibenzoylverbindung = 65% d. Th. vom Schmelzpunkt 175°.

41,7 mg Subst.: 1,323 ccm N (755 mm, 24°).
$C_{27}H_{21}O_3N$ Ber. N 3,44.
(407) Gef. N 3,62.

Monobenzoat des 2-Oxy-benzhydrylamins:
1 g Dibenzoylverbindung wird in eine Lösung von 0,42 g Aetzkali (3 Mol) in 15 ccm Methanol eingetragen. Nach 4stündigem Erhitzen auf dem Drahtnetz destilliert man aus der klaren Lösung etwa 10 ccm Methanol ab, nimmt den weißen Rückstand in Wasser auf und säuert mit verd. Salzsäure an. Es scheidet sich eine weiße Schmiere aus, die nach 2 Stunden durchkristallisiert ist. Die Kristallmasse wird mit Sodalösung zur Entfernung von Benzoesäure digeriert und dann aus wenig Eisessig umkristallisiert. Ausbeute an Monobenzoat: 0,6 g = 80% d. Th. Schmelzpunkt 213—214°.

29,5 mg Subst.: 1,2 ccm N (756 mm, 21°).
$C_{20}H_{17}O_2N$ Ber. N 4,62.
(303) Gef. N 4,69.

Bei der Verseifung des Dibenzoats mit 30 Mol Aetzkali in stärkerer Konzentration wie oben (13% methanolische Aetzkalilösung) erhält man das gleiche Monobenzoat. Die 2. Benzoylgruppe des Dibenzoats ist offenbar unter diesen Bedingungen nicht abspaltbar.

Diacetylverbindung des 2-Oxy-benzhydrylamins:
Ein Gemisch von 0,5 g Base, 0,3 g entwässertem Natriumacetat und 1,1 g Acetanhydrid (4 Mol) wird $^1/_2$ Stunde auf dem Drahtnetz erhitzt und dann noch heiß auf Eisstückchen gegossen. Die Diacetylverbindung scheidet sich in schwarzen Oeltropfen ab, die bei häufigem Zerdrücken nach 15 Minuten zu einer grau-weißen Kristallmasse erstarren. Ausbeute: 0,6 g = 84%. Der Stoff läßt sich aus Ligroin (120°), Benzol und Toluol gut umkristallisieren. Er wird nach 2stündigem Kochen in Ligroinlösung mit Tierkohle in farblosen Sternchen vom Schmelzpunkt 141—141,5° erhalten. (Man läßt die von der Tierkohle filtrierte Ligroinlösung bis zur schwachen Trübung abkühlen und erwärmt dann wieder soweit, bis die Trübung verschwindet. In diesem Stadium setzt die Kristallisation ein).

19,6 mg Subst.: 51,9 mg CO_2, 10,5 mg H_2O.
$C_{17}H_{17}O_3N$ Ber. C 72,08, H 6,01.
(283) Gef. C 72,22, H 5,99.

Umsetzung des 2-Oxy-benzhydrylamins mit Diazomethan in Aether-Aceton:

Eine Lösung von 0,6 g Base in 6 ccm Aceton wird mit einem Ueberschuß von Diazomethan in ätherischer Lösung 24 Stunden stehen gelassen. Danach wird die Hauptmenge des Aethers auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rest und das Aceton unter ver-

mindertem Druck bei 30—35° verdampft. Das zurückbleibende gelbe Oel kristallisiert nach Zusatz von etwas Methanol und Einstellen in Eis innerhalb einer Stunde. Die Kristallmasse wird auf einem Glasfilter mit wenig Methanol gewaschen und aus Petroläther (60°) umgelöst. Aus Methanol läßt sich die Substanz nicht umkristallisieren; sie zersetzt sich dabei und wird aus der stark eingeengten Lösung nur als Schmiere zurückerhalten. Der Stoff kristallisiert in farblosen Prismen und schmilzt bei 93—94°.

4,758 mg Subst.: 13,97 mg CO_2, 3,11 mg H_2O.
21,0 mg Subst.: 1,075 ccm N (751 mm, 22°).
Gef. C 80,08, H 7,31, N 5,85.

Aus der Analyse ist mit Sicherheit zu entnehmen, daß nicht nur eine einfache Methylierung des 2-Oxy-benzhydrylamins zu 2-Methoxy-benzhydrylamin — C 78,87, H 7,04, N 6,57 — stattgefunden haben kann. Man kommt jedoch, wenn man noch eine Umsetzung der Amino-Gruppe der Base mit Aceton annimmt, für 2-Methoxy-N-isopropyliden-benzhydrylamin (XX) — $C_{17}H_{19}ON$ (253), C 80,63, H 7,51, N 5,53 — zu Werten, die mit den bei der Analyse erhaltenen ziemlich übereinstimmen.

Aufspaltung des 2-Phenyl-indoxazens durch Hydrazinhydrat.

2,06 g 2-Phenyl-indoxazen werden mit 1,59 g Hydrazinhydrat (3 Mol) 12 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. (Mehr Indoxazen auf einmal umzusetzen, ist nicht ratsam, da im Rohr sehr starker Druck entsteht.) Die Reaktionsgemische von 7 Ansätzen dieser Art werden in Aether aufgenommen und die vereinigten Aetherlösungen zuerst mit verd. Salzsäure, dann 3mal mit 2n Natronlauge durchgeschüttelt.

Die Natronlauge wird angesäuert und solange mit Bromwasser versetzt, bis die Lösung schwach gelb gefärbt bleibt. Die Menge des ausgeschiedenen und durch Mischschmelzpunkt charakterisierten Tribromphenols beträgt 6 g und entspricht 1,7 g Phenol.

Die von der Natronlauge abgetrennte Aetherlösung hinterläßt nach Trocknen und Abdampfen des Aethers 8,35 g braunes Oel. Dieses wird mit 50 ccm Eisessig versetzt und 2 Tage im verschlossenen Gefäß stehen gelassen. Nach dieser Zeit hat sich eine Kristallmasse abgesetzt, die abgesaugt und mit wenig Eisessig gewaschen wird. Man erhält 0,55 g gelbe Substanz. Sie wird 2mal aus 50—60 ccm Eisessig umgelöst und schmilzt dann bei 273°. Der in gelben Blättchen kristallisierende Stoff stellt wahrscheinlich Di-(1-hydro-2-phenyl-indoxazyl) (XXI) dar.

10,1 mg Subst., 159,7 mg Campher: 6,4 △.
22,0 mg Subst.: 64,4 mg CO_2, 10,4 mg H_2O.
26,8 mg Subst.: 1,7 ccm N (747 mm, 22°).
$C_{26}H_{20}O_2N_2$ Ber. M 392 C 79,59, H 5,10, N 7,14.
Gef. M 395,3, C 79,84, H 5,29, N 7,21.

Aus der von den 0.55 g Di-(1-hydro-2-phenyl-indoxazyl) abgesaugten Eisessiglösung wird der Eisessig unter vermindertem Druck abgedampft.

Bei der Destillation des braunen Rückstands gehen bei 14 mm
von 160—200° 3,5 g dünnflüssiges Oel über,
von 200—250° 3,8 g eines dicken, bräunlichen Harzes.

Das Oel liefert nach weiterem 3maligem Fraktionieren 1.3 g farblose, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkt 159—162°/12 mm. Sie enthält keinen Stickstoff und es kann angenommen werden, daß in ihr 2-Oxy-diphenylmethan (XXIII) vorliegt.

23,2 mg Subst.: 72,0 mg CO_2, 14,65 mg H_2O.
$C_{13}H_{12}O$ Ber. C 84,78, H 6,52.
(184) Gef. C 84,64, H 7,06.

Die 3.8 g Harz werden mit Methanol versetzt. Es scheidet sich eine gelbliche Kristallmasse ab. Nach 12 Stunden werden 0,4 g Substanz abgesaugt. Durch häufig wiederholtes Umkristallisieren aus Methanol gewinnt man den Stoff in farblosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 199—200°. Er könnte Di-(1,2-dihydro-indoxazyl) (XXII) darstellen.

21,7 mg Subst.: 56,6 mg CO_2, 9,8 mg H_2O.
11,7 mg Subst.: 1,2 ccm N (744 mm, 21°).
21,6 mg Subst.: 56,3 mg CO_2, 10,5 mg H_2O.
14,4 mg Subst.: 1,475 ccm N (744 mm, 22°).
$C_{14}H_{12}O_2N_2$ Ber. C 70,00, H 5,00, N 11,67.
(240) Gef. C 71,14, H 5,05, N 11,66.
C 71,09, H 5,44, N 11,60.

Nach Verdampfen des Methanols aus dem Filtrat der 0,4 g Di-(1,2-dihydro-indoxazyl) blieben 3,2 g braunes Harz zurück. Dieses wurde im Hochvakuum destilliert. Bei 174—190° ging ein gelbbraunes, zähes Harz über, das beim monatelangen Stehen mit Petroläther nur zum kleinen Teil kristallisierte. Es wurde nicht weiter untersucht.

Die Salzsäurelösung, mit der die Aetherlösung des Reaktionsgemisches der Umsetzung Indoxazen + Hydrazinhydrat geschüttelt worden war und die die basischen Reaktionsprodukte enthalten mußte, wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgezogen. Nach Trocknen und Verdampfen des Aethers hinterblieb

1 g eines stechend riechenden braunen Oeles. Dieses wurde im Vakuum destilliert. Bei 170—210°/14 mm gingen 0,43 g gelbes, zähes Oel über. Es wurde in 6 g Pyridin gelöst und mit 0,65 g Benzoylchlorid umgesetzt. Das Benzoylierungsgemisch blieb über Nacht stehen und wurde dann in 22 ccm Wasser, das mit 7 ccm Eisessig versetzt war, gegossen. Nach 6 Stunden hatte sich eine Kristallmasse gebildet, die aus Methanol umkristallisiert, bei 146—147° schmolz. Leider war die Ausbeute an reinem Stoff so gering, daß ich auf seine anal. Untersuchung verzichtet habe.

4) Darstellung einiger Isindazole und Indazole durch Umsetzung substituierter Benzophenone mit Phenylhydrazin bezw. Hydrazin.

Versuche 1,3-Diphenyl-isindazol (XXIV) aus 2-Brom-benzophenon und Phenylhydrazin zu erhalten:

Aequimolekulare Mengen von 2-Brom-benzophenon und Phenylhydrazin unter Zusatz von etwas salzs. Phenylhydrazin wurden in Aethanollösung 6 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es entstand ein Oel, in dem das Phenylhydrazon hätte vorliegen können. Um den Ringschluß zu 1,3-Diphenyl-isindazol zu bewirken, wurde das Oel mit Alkali behandelt. Bei der Destillation des Reaktionsgemisches erhielt ich aber neben Ausgangsmaterial nur ein nicht zum Kristallisieren zu bringendes, zähes Harz.

Um evt. direkt zu 1,3-Diphenyl-isindazol zu gelangen, wurde 2-Brom-benzophenon mit einem Ueberschuß von salzs. Phenylhydrazin (2 Mol), etwas Kupfer-Bronze (zur Auflockerung des Kern-Halogens) und Methanol 8 Stunden im Rohr auf 120—130° erhitzt. Aber auch bei diesem Ansatz erhielt ich nur Harz.

1,3-Diphenyl-5-nitro-isindazol (XXV).

3,5 g 2-Brom-5-nitro-benzophenon werden mit 2,14 g salzs. Phenylhydrazin (1,3 Mol) und 10 ccm Methanol 12 Stunden im Rohr auf 140—150° erhitzt. Danach besteht der Röhreninhalt aus einer gelb-grünen Kristallmasse mit darüber stehender braun gefärbter Flüssigkeit. Diese wird abgegossen und die Kristallmasse 1mal mit etwas heißem Methanol überspült. (Substanzverluste treten nicht ein, da das Isindazol in Methanol schwer löslich ist.) Man kristallisiert den Stoff aus Eisessig um und erhält 2,35 g reines 1,3-Diphenyl-5-nitro-isindazol = 65% d. Th. Der Stoff bildet gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 179°.

1,3-Diphenyl-5-amino-isindazol (XXVI).

Eine Suspension von 2,1 g 1,3-Diphenyl-5-nitro-isindazol in 150 ccm Essigester wird unter Erwärmen mit einer Heizplatte 15 Stunden mit Pd-Tierkohle und Wasserstoff geschüttelt. Innerhalb dieser Zeit werden 600 ccm Wasserstoff absorbiert, was der zur Reduktion der Nitro-Gruppe benötigten Menge entspricht. Aus der vom Katalysator abfiltrierten, stark blau fluoreszierenden Lösung der Base wird der Essigester vollständig verdampft. 1,3-Diphenyl-5-amino-isindazol bleibt als zähe, braune Masse, die nicht durchkristallisiert, zurück. Ausbeute: 1,8 g = 95% d. Th.

Benzoylverbindung:

0,2 g Base werden in 1,5 g Pyridin gelöst und mit 0,15 g Benzoylchlorid versetzt. Man gießt nach 12 Stunden in 30 ccm 8% Essigsäure, wobei sich eine Schmiere abscheidet, die nach 5 Minuten durchkristallisiert ist. Die Benzoylverbindung wird aus Eisessig umkristallisiert und schmilzt bei 200—202°.

12,6 mg Subst.: 1,225 ccm N (755 mm, 24°).

$C_{26}H_{19}ON_3$ Ber. N 10,80.

(389) Gef. N 11,10.

1,3-Diphenyl-isindazol (XXIV).

In eine Lösung von 2,8 g 1,3-Diphenyl-5-amino-isindazol in 300 ccm Methanol werden 1,6 g Chlorwasserstoff ($4^1/_2$ Mol) eingeleitet. (Ein größerer Ueberschuß von Chlorwasserstoff ist zu vermeiden, da sonst das schwer lösliche salzs. Salz der Base ausfällt, das an der folgenden Diazotierung nicht teilnimmt.) Man versetzt die in Eis-Kochsalz gekühlte Methanollösung mit 1,95 g Isoamylnitrit (1,7 Mol) und rührt das Diazotierungsgemisch vier Stunden durch. Danach werden zu der Diazoniumlösung 5,15 g unterphosphorige Säure zugefügt. Nach Stehen über Nacht wird das Methanol auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt, mit Chloroform ausgezogen und die Chloroformlösung mit Chlorcalcium getrocknet. Das nach Verdampfen des Chloroforms zurückbleibende Isindazol destilliert man im Hochvakuum. Es geht als gelbes Oel über, das beim Anreiben mit Aether sofort durchkristallisiert. Ausbeute: 1,72 g = 65% d. Th. Der Stoff wird aus abs. Aethylalkohol umkristallisiert; er bildet schwach bräunliche Nadeln vom Schmelzpunkt 100—101°. (Man beschleunige das Umkristallisieren möglichst, da sich das Isindazol in Aethanollösung schnell braun färbt.)

14,1 mg Subst.: 1,274 ccm N (758 mm, 28°).

$C_{19}H_{14}N_2$ Ber. N 10,37.

(270) Gef. N 10,22.

1,3-Diphenyl-5,7-dinitro-isindazol (XXVII).

Eine Lösung von 0,5 g 2-Methoxy-3,5-dinitro-benzophenon in 4 ccm Methanol wird unter Erwärmen auf dem Wasserbad mit 0,2 g Phenylhydrazin (1 Mol) versetzt. Nach einigen Sekunden fällt das gelbe Isindazol aus. Es wird noch 5 Minuten weiter erhitzt, dann läßt man erkalten und saugt die Substanz ab. Ausbeute: 0,54 g = 91% d. Th. Der Stoff kristallisiert aus Eisessig in gelben Blättchen und schmilzt bei 221—222°.

9,9 mg Subst.: 1,323 ccm N (757 mm, 26°).

$C_{19}H_{12}O_4N_4$ Ber. N 15,55.
(360) Gef. N 15,20.

Umsetzung von 2-Brom-benzophenon mit Hydrazinhydrat.

6 Ansätze von je 1,43 g 2-Brom-benzophenon mit 2,5 g Hydrazinhydrat (9 Mol) werden 12 Stunden im Rohr auf 200° erhitzt. (Größere Ansätze sind nicht möglich, da die Rohre wegen des zu starken Druckes platzen.) Die Aetherlösung der vereinigten Reaktionsgemische wird mit verd. Salzsäure durchgeschüttelt und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach Verdampfen des Aethers bleibt ein gelb-braunes Oel zurück, das im Vakuum bei 13—14 mm destilliert wird. Man fängt folgende Fraktionen auf:

a) 140—200°: 1,85 g leichtbewegliche Flüssigkeit.

b) 220—225°: 2,86 g 3-Phenyl-indazol (XXVIII), das als dickes, zähes Oel übergeht. Ausbeute: 45% d. Th. Man löst das Oel in heißem Ligroin (120°). Beim Abkühlen kristallisieren 2,3 g 3-Phenyl-indazol aus. Nochmals aus Ligroin umgelöst, schmilzt der in farblosen Prismen kristallisierende Stoff in Uebereinstimmung mit den Literaturangaben bei 115—116°. Auch sein Acetylierungsprodukt hat den in der Literatur angegebenen Schmelzpunkt.

Die Fraktion a) liefert nach weiterem Destillieren 1 g einer von 159—160°/14 mm siedenden Flüssigkeit, in der 2-Brom-diphenylmethan (XXIX) vorliegt. Beim Einstellen in Eis erstarrt sie vollständig. Die Kristallmasse schmilzt bei 30—31°.

9,2 mg Subst.: 6,87 mg AgBr.

$C_{13}H_{11}Br$ Ber. Br 32,36.
(246,9) Gef. Br 31,78.

Die Verbindung liefert bei der Nitrierung ein einheitliches Dinitroderivat, welches gut zu reinigen ist und genauere Analysenwerte ergibt:

0,5 g in 2 ccm Eisessig gelöster Substanz werden unter Eiskühlung mit 3 ccm rauchender Salpetersäure versetzt. Nach 12 Stunden wird das Nitriergemisch auf Eis gegossen; es scheidet sich eine

weiße Schmiere aus. Diese löst man unter Kochen in reichlich Methanol, engt die Lösung soweit ein, bis sich die ersten Oeltröpfchen ausscheiden und setzt dann gerade soviel Methanol zu, daß in der Siedehitze alles gelöst bleibt. Beim Erkalten kristallisiert Dinitro-2-brom-diphenylmethan in Blättchen aus. Nach Umkristallisieren aus Methanol liegt sein Schmelzpunkt bei 127—128°.

21,1 mg Subst.: 36,1 mg CO_2, 4,8 mg H_2O.
$C_{13}H_9O_4N_2Br$ Ber. C 46,30, H 2,67.
(336,9) Gef. C 46,66, H 2,54.

Beim starken Einengen der Mutterlauge des Roh-Nitro-Bromditans erhält man nur ein gelbes Oel, das nicht zum Kristallisieren zu bringen ist.

3-Phenyl-5-nitro-indazol (XXX).

Ein Gemisch von 3 g 2-Brom-5-nitro-benzophenon, 1,5 g Hydrazinhydrat (3 Mol) und 10 ccm Methanol wird 10 Stunden im Rohr auf 140° erhitzt. Man nimmt das Reaktionsgemisch in Aether auf und schüttelt die Aetherlösung mit verd. Salzsäure durch. Das nach Trocknen und Verdampfen des Aethers verbleibende Oel wird in heißem Eisessig gelöst. Beim Erkalten kristallisieren 1,85 g gelbes Indazol aus, das 1 Mol Kristalleisessig enthält. Die Ausbeute beträgt 63% d. Th. Die Substanz gibt den Eisessig bei 110—120° ab und schmilzt dann im Intervall von 167—177°.

Das reine 3-Phenyl-5-nitro-indazol erhält man durch Umkristallisieren des eisessighaltigen Produktes aus Chloroform-Ligroin. Es bildet feine, grünlich-gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 187—188°.

7,5 mg Subst.: 1,176 ccm N (757 mm, 26°)
$C_{13}H_9O_2N_3$ Ber. N 17,57.
(239) Gef. N 17,83.

3-Phenyl-5-amino-indazol (XXXI).

4,84 g 3-Phenyl-5-nitro-indazol, gelöst in 100 ccm Methanol, werden durch Wasserstoff mittels Pd-Tierkohle Katalysator reduziert. Innerhalb von 12 Stunden wird die berechnete Menge Wasserstoff, 1,53 l, aufgenommen. Man dampft die vom Katalysator filtrierte Methanollösung ein und erhält 4,2 g 3-Phenyl-5-amino-indazol (99% d. Th.) als zähe, braun-schwarze Masse. Sie zeigt auch bei langem Stehen mit wenig Methanol keine Neigung zur Kristallisation.

Benzoylverbindung :

Zu einer Lösung von 0,75 g Base in 7 g Pyridin werden 0,7 g Benzoylchlorid zugesetzt. Man gießt das Reaktionsgemisch nach

Stehen über Nacht in 90 ccm 8% Essigsäure und erhält nach kurzer Zeit eine violette Kristallmasse. Sie wird durch Kochen mit Tierkohle in Acetonlösung von der Farbbeimengung befreit. Aus der von der Tierkohle filtrierten und eingeengten Lösung fällt man die Benzoylverbindung mit Ligroin aus. Sie bildet farblose Nädelchen und schmilzt bei 252—253°.

10,6 mg Subst.: 1,264 ccm N (757 mm, 27°).
$C_{20}H_{15}ON_3$ Ber. N 13,42.
(313) Gef. N 13,51.

3-Phenyl-indazol (XXVIII) aus 3-Phenyl-5-amino-indazol.

Einer Lösung von 3,45 g Base in 300 ccm Methanol, in die 2,7 g Chlorwasserstoff ($4^1/_2$ Mol) eingeleitet worden sind, fügt man unter Eiskühlung 3,3 g Isoamylnitrit (1,7 Mol) zu. Das Gemisch wird 4 Stunden durchgerührt und dann mit 8,7 g unterphosphoriger Säure versetzt. Nach 12 Stunden destilliert man das Methanol ab, versetzt den Rückstand mit Wasser und zieht mit Chloroform aus. Die getrocknete und eingedampfte Chloroformlösung hinterläßt ein Harz, das, im Hochvakuum destilliert, 1,2 g als gelbes Oel übergehendes 3-Phenyl-indazol ergibt. Ausbeute: 37% d. Th. Man löst das Oel in heißem Ligroin. Beim Abkühlen kristallisiert das Indazol in Prismen aus, die bei 115—116° schmelzen.

3-Phenyl-5,7-dinitro-indazol (XXXII).

Unter Erhitzen auf dem Wasserbad wird die Lösung von 2 g 2-Methoxy-3,5-dinitro-benzophenon in 16 ccm Methanol mit 0,33 g Hydrazinhydrat (1 Mol) versetzt. Sofort nach Zusatz des Hydrazins beginnt die Ausscheidung des gelben Indazols. Man erhitzt noch 20 Minuten und saugt dann die Kristallmasse ab. Die Ausbeute beträgt 1,7 g = 90% d. Th. Aus Eisessig oder Pyridin läßt der Stoff sich gut umkristallisieren. Man erhält ihn in hellgelben Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 278—279° liegt.

21,6 mg Subst.: 43,7 mg CO_2, 5,2 mg H_2O.
$C_{13}H_8O_4N_4$ Ber. C 54,93, H 2,82.
(284) Gef. C 55,18, H 2,69.

5) Umsetzung von 2-Methoxy-3,5-dinitro-benzophenon mit Hydroxylamin in neutraler Lösung:

Das Gemisch der Lösungen von 0,123 g Natrium (1,15 Mol) in 2,4 ccm abs. Methylalkohol und 0,37 g Hydroxylaminchlorhydrat (1,15 Mol) in 4,6 ccm abs. Methylalkohol wird einer Lö-

sung von 1,4 g 2-Methoxy-3,5-dinitro-benzophenon in 9 ccm abs. Methylalkohol zugefügt. Das Reaktionsgemisch färbt sich momentan schwarz, dann beim 6stündigen Kochen auf dem Wasserbad hellrot. Nach Erkalten kann das als orangerote Kristallmasse ausgefallene 2-Phenyl-4,6-dinitro-indoxazen abgesaugt werden. Es wird mit Wasser zur Entfernung von Natriumchlorid (aus der neutralen Hydroxylaminlösung) digeriert. Die Ausbeute beträgt 1,15 g = 87% d. Th. Schmelzpunkt, nach Umkristallisieren aus Methanol, 243° u. Zers. Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat war unverändert.

Lebenslauf.

Am 13. November 1910 wurde ich, Wilhelm Scriba, zu Frankfurt a. M. als Sohn des Kaufmanns Heinrich Scriba geboren. Ich besuchte das Wöhler-Realgymnasium zu Frankfurt a. M., das ich Ostern 1930 mit dem Zeugnis der Reife verließ. Im Sommersemester desselben Jahres ließ ich mich in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Johann Wolfgang Goethe-Universität zu Frankfurt a. M. immatrikulieren, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Am 15. November 1932 bestand ich den I. Teil und am 5. Juni 1934 den II. Teil des Verbandsexamens. Unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Borsche führte ich dann die vorliegende Arbeit von Mitte Sommersemester 1934 bis Ende Wintersemester 1935/36 aus.

Meine akademischen Lehrer waren: Borsche, Bonhoeffer, v. Braun, Déguisne, Dehn, Epstein, Fraenkel, v. Girsewald, F. Hahn, G. Hahn, Magnus, Meißner, Nacken, Sachs, Schmidt, Schwarz, Wachsmuth. Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.

Insbesondere danke ich herzlichst meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Borsche, für die vielen Anregungen und Ratschläge, mit denen er mich bei der Ausführung meiner Arbeit förderte.